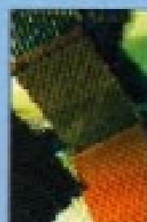
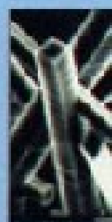
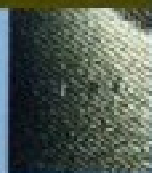
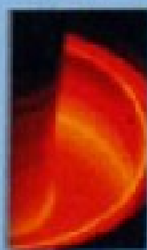
中国材料工程大典

中国机械工程学会　中国材料研究学会


中国材料工程大典编委会

第9卷　无机非金属材料工程（下）


江东亮　李龙土
欧阳世翕　施剑林　主编


化学工业出版社

CHINA MATERIALS ENGINEERING CANON

中国材料工程大典

中国机械工程学会 中国材料研究学会



中国材料工程大典编委会

第9卷 无机非金属材料工程（下）

江东亮 李龙土 欧阳世翕 施剑林 主编



化学工业出版社

·北 京·

（京）新登字 039 号

内容简介

中国材料工程大典是中国机械工程学会和中国材料研究学会共同组织全国39位院士、百余位各学科带头人、千余位材料工程专家共同执笔编写，全面反映当今国内外材料工程领域发展的最新资料和最新成果，集实用性、先进性和权威性于一体的大型综合性工具书。中国材料工程大典包括材料工程基础、钢铁材料工程、有色金属材料工程、高分子材料工程、无机非金属材料工程、复合材料工程、信息功能材料工程、粉末冶金材料工程、材料热处理工程、材料表面工程、材料铸造成形工程、材料塑性成形工程、材料焊接工程、材料特种加工成形工程、材料表征与检测技术等内容，涵盖了材料工程的各个领域，将最新的实用数据（特别是与国际接轨的标准数据）、图表与先进实用的科研成果系统地集合起来，并附应用实例，充分展示了材料工程各领域的现状和未来。中国材料工程大典不仅可以满足现代企业正确选材，合理用材，应用先进的材料成形加工技术，提高产品质量和性能，降低产品成本，增强产品市场竞争力的需要，而且对推动中国材料科学与材料成形加工技术的不断创新，促进制造业的发展，提高我国制造业的竞争能力，具有重要的现实意义。

本书为第9卷，无机非金属材料工程（下）。主要内容包括晶体材料，无机涂层材料，耐火材料，碳，石墨材料，水泥与混凝土，其他新型无机材料等。

本书主要供具有大专以上文化水平，从事材料工程研究的工程技术人员在综合研究和处理无机非金属材料工程的各类技术问题时使用，起备查、提示和启发的作用，也可供研究人员、理工院校的有关师生参考。

图书在版编目（CIP）数据

中国材料工程大典．第9卷，无机非金属材料工程．下/江东亮等编．—北京：化学工业出版社，2005.8
ISBN 7-5025-7311-9

Ⅰ.中…　Ⅱ.江…　Ⅲ.①材料科学②无机材料：非金属材料　Ⅳ.TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2005）第 094443 号

中国材料工程大典
第9卷
无机非金属材料工程（下）
中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会
江东亮　李龙土　欧阳世翕　施剑林　主编
责任编辑：周国庆　陈志良　李骏带
责任校对：陈静
封面设计：雷嘉琦
*
化学工业出版社出版发行
（北京市朝阳区惠新里3号　邮政编码：100029）
发行电话：（010）64982530
http://www cip.com.cn
*
新华书店北京发行所经销
北京蓝海印刷有限公司印装
开本 880mm×1230mm 1/16　印张 47 3/4　字数 2169 千字
2006年3月第1版　2006年3月北京第1次印刷
ISBN 7-5025-7311-9
定价：130.00元



中国材料工程大典编委会



主任：路甬祥



常务副主任：李成功



总策划：宋天虎





总策划：黄远东



总编辑：李骏带





中国材料工程大典编委会

顾　问：师昌绪 严东生 李恒德 何光远 陆燕荪 徐匡迪 李学勇
栾恩杰 王淀佐 朱道本 颜鸣皋 黄培云 周　廉 左铁镛

主　任：路甬祥

常务副主任：李成功

副主任：钟群鹏 干　勇 黄伯云 江东亮 徐滨士 王占国 潘健生 杜善义 胡正寰 柳百成 徐祖耀 陈立泉

总策划：宋天虎 黄远东

总编辑：李骏带

秘书长：黄远东（兼）

委　员：（按姓氏笔画排列）
丁　辛（东华大学教授）
丁传贤（中科院上海硅酸盐研究所研究员、院士）
干　勇（钢铁研究总院院长、院士）
于月光（北京矿冶研究总院副总工程师、教授）
才鸿年（国防科工委专家咨询委委员、院士）
马世宁（装甲兵工程学院教授）
马冲先（上海材料研究所教授）
马济民（北京航空材料研究院教授）
马眷荣（中国建筑材料科学研究院教授）
马福康（北京有色金属研究总院教授）
王占国（中科院半导体研究所研究员、院士）
王务同（上海材料研究所教授）
王尔德（哈尔滨工业大学教授）
王永岩（辽宁工程技术大学教授）
王亚军（中航一集团625所副所长、教授）
王至尧（中国航天科技集团502所研究员）
王克光（中国材料研究学会秘书长、教授）
王克俭（北京航空材料研究院高级工程师）
王高潮（南昌航空工业学院教授）
王淀佐（中国工程院常务副院长、院士）
王琦安（科学技术部高新司材料处处长）
王新林（钢铁研究总院教授）
王德志（中南大学教授）
方禹之（华东师范大学教授）
尹志民（中南大学教授）
邓　炬（西北有色金属研究院教授）
左铁钏（北京工业大学教授）
左铁镛（北京工业大学教授、院士）
石力开（北京有色金属研究总院教授）
石春山（中科院长春应用化学研究所研究员）
卢世刚（北京有色金属研究总院教授）
叶小玲（中科院半导体研究所教授）
叶光斗（四川大学教授）
田志凌（钢铁研究总院副院长、教授）
田荣璋（中南大学教授）
史耀武（北京工业大学教授）
冯　涤（钢铁研究总院教授）
冯　稷（中科院物理研究所教授）
冯春祥（国防科技大学教授）
宁远涛（昆明贵金属研究所教授）
邢建东（西安交通大学教授）
师昌绪（国家自然科学基金委员会顾问、院士）
吕　炎（哈尔滨工业大学教授）
吕反修（北京科技大学教授）
同继锋（中国建筑材料科学研究院教授）
曲文生（中科院金属研究所高级工程师）
朱万森（复旦大学教授）
朱如瑾（四川大学教授）
朱绍华（装甲兵工程学院教授）
朱道本（国家自然科学基金委员会副主任、院士）
仲维卓（中科院上海硅酸盐研究所教授）
任家烈（清华大学教授）
华　林（武汉理工大学教授）
刘　明（中科院微电子所研究员）
刘正才（钢铁研究总院教授）
刘世参（装甲兵工程学院教授）
刘占阳（哈尔滨玻璃钢研究所教授）
刘邦津（钢铁研究总院教授）
刘作信（北京冶金设备研究院教授）
刘其贤（哈尔滨玻璃钢研究所研究员）
刘郁丽（西北工业大学教授）
刘治国（南京大学教授）
刘建章（西北有色金属研究院教授）
刘晋春（哈尔滨工业大学教授）
刘清友（钢铁研究总院教授）
刘献明（中科院理化技术研究所教授）
齐从谦（同济大学教授）
闫　洪（南昌大学教授）
江东亮（中科院上海硅酸盐研究所教授、院士）
许祖泽（钢铁研究总院教授）
许祖彦（中科院物理研究所研究员、院士）
阳明书（中科院化学研究所研究员）
孙　坚（上海交通大学教授）
孙加林（昆明贵金属研究所所长、教授）
杜善义（哈尔滨工业大学教授、院士）

杨　合（西北工业大学教授）
杨　武（上海材料研究所教授）
杨乃宾（北京航空航天大学教授）
杨才福（钢铁研究总院教授）
杨鸣波（四川大学教授）
杨忠民（钢铁研究总院教授）
杨晓华（福州大学教授）
杨海波（北京科技大学教授）
杨焕文（中国有色金属学会副秘书长、教授）
杨德仁（浙江大学教授）
李　强（福州大学教授）
李　晋（上海材料研究所教授）
李　楠（武汉科技大学教授）
李长久（西安交通大学教授）
李龙土（清华大学教授、院士）
李成功（中国材料研究学会荣誉理事、教授）
李光福（上海材料研究所教授）
李志刚（华中科技大学教授）
李明哲（吉林大学教授）
李明辉（上海交通大学教授）
李学勇（科学技术部副部长）
李虹霞（洛阳耐火材料研究院教授）
李恒德（清华大学教授、院士）
李贺军（西北工业大学教授）
李海军（宁夏东方钽业股份有限公司高级工程师）
李骏带（中国材料工程大典编委会高级工程师）
李鹤林（石油天燃气公司管材研究所教授、院士）
严东生（中科院上海硅酸盐研究所教授、院士）
连克仁（苏州特种加工研究所教授）
肖亚庆（中国铝业公司总经理、教授）
吴　行（装甲兵工程学院教授）
吴　昆（哈尔滨工业大学教授）
吴　诚（上海材料研究所教授）
吴永声（四川大学教授）
吴伟仁（国防科工委科技与质量司司长、研究员）
吴性良（复旦大学教授）
吴科如（同济大学教授）
吴恩熙（中南大学教授）
吴谊群（中科院上海光学机械研究所研究员）
吴智华（四川大学教授）
吴德馨（中科院微电子所研究员、院士）
何光远（原机械工业部部长、教授）
何季麟（宁夏东方有色金属集团公司总裁、院士）
佟晓辉（中国热处理行业协会研究员）
邱　勇（清华大学教授）
邱冠周（中南大学副校长、教授）
邱德仁（复旦大学教授）
余金中（中科院半导体研究所研究员）
邹广田（吉林大学教授、院士）
汪明朴（中南大学教授）
沈　真（中航一集团623所研究员）
沈万慈（清华大学教授）
沈德忠（清华大学教授、院士）
宋天虎（中国机械工程学会秘书长、教授）
张　力（国防科工委经济与协调司副司长、研究员）
张　扬（四川大学教授）
张　华（贵州安大航空锻造公司副总经理）
张　杰（北京科技大学教授）
张　金（中国锻压协会秘书长、教授）
张　峥（北京航空航天大学教授）
张子龙（北京航空材料研究院高级工程师）
张用宾（中国建筑材料科学研究院教授）
张立同（西北工业大学教授、院士）
张永俐（昆明贵金属研究所教授）
张吉龙（中国铝业公司教授）
张旭初（中国材料工程大典编委会教授）
张佐光（北京航空航天大学教授）
张晋远（钢铁研究总院教授）
张康侯（昆明贵金属研究所教授）
张道中（中科院物理研究所教授）
张新民（中南大学教授）
陆燕荪（原机械工业部副部长）
陈　琦（沈阳铸造研究所教授）
陈文哲（福州大学教授）
陈世朴（上海交通大学教授）
陈立泉（中科院物理研究所教授、院士）
陈运远（上海材料研究所教授）
陈志良（化学工业出版社编审）
陈国钧（钢铁研究总院教授）
陈治明（西安理工大学校长、教授）
陈南宁（北京钢铁设计研究总院教授）
陈祝年（山东大学教授）
陈晓慈（中国第二重型机械集团公司副总工程师）
陈涌海（中科院半导体研究所研究员）
陈祥宝（北京航空材料研究院研究员）
陈超志（中国机械工程学会高级工程师）
林慧国（钢铁研究总院教授）
欧阳世翕（中国建筑材料科学研究院教授）
卓尚军（中科院上海硅酸盐研究所研究员）
易建宏（中南大学教授）
罗祥林（四川大学教授）
罗豪甦（中科院上海硅酸盐研究所教授）
果世驹（北京科技大学教授）
周　廉（西北有色金属研究院教授、院士）
周伟斌（化学工业出版社副社长、编审）
周国庆（化学工业出版社副总编辑、编审）
郑有炓（南京大学教授、院士）
柳玉起（华中科技大学教授）

柳百成（清华大学教授、院士）
胡玉亭（太原钢铁集团公司总工程师、教授）
胡正寰（北京科技大学教授、院士）
南策文（清华大学教授）
赵万生（哈尔滨工业大学教授）
赵有文（中科院半导体研究所研究员）
赵国群（山东大学教授）
赵金榜（上海市涂料研究所教授）
赵梓森（武汉邮电科学研究院研究员、院士）
赵慕岳（中南大学教授）
钟群鹏（北京航空航天大学教授、院士）
施东成（北京科技大学教授）
施剑林（中科院上海硅酸盐研究所教授）
姜不居（清华大学教授）
姜晓霞（中科院金属研究所研究员）
祖荣祥（钢铁研究总院教授）
姚　燕（中国建筑材料科学研究院院长、教授）
贺守华（国防科工委经济与协调司处长）
耿　林（哈尔滨工业大学教授）
聂大钧（宁夏东方有色金属集团公司教授）
贾成厂（北京科技大学教授）
顾冬红（中科院上海光学机械研究所研究员）
夏巨谌（华中科技大学教授）
夏志华（北京有色金属研究总院教授）
俸培宗（化学工业出版社社长、编审）
徐匡迪（中国工程院院长、院士）
徐廷献（天津大学教授）
徐建军（四川大学教授）
徐祖耀（上海交通大学教授、院士）
徐家文（南京航空航天大学教授）
徐跃明（中国机械工程学会热处理学会研究员）
徐滨士（装甲兵工程学院教授、院士）
殷树言（北京工业大学教授）
翁宇庆（中国金属学会理事长、教授）
郭会光（太原重机学院教授）
郭景杰（哈尔滨工业大学教授）
高瑞萍（国家自然科学基金委员会研究员）
栾恩杰（国防科工委专家咨询委主任、研究员）
唐仁政（中南大学教授）
唐汝钧（上海材料研究所教授）
唐志玉（四川大学教授）
唐昌世（首都钢铁集团公司教授）
益小苏（北京航空材料研究院教授）
涂善东（南京工业大学教授）
黄　勇（清华大学教授）
黄天佑（清华大学教授）
黄玉东（哈尔滨工业大学教授）
黄本立（厦门大学教授、院士）
黄远东（中国材料工程大典编委会高级工程师）
黄伯云（中南大学校长、院士）
黄校先（中科院上海硅酸盐研究所教授）
黄培云（中南大学教授、院士）
曹勇家（钢铁研究总院教授）
曹湘洪（中国石油化工股份有限公司董事、院士）
龚七一（中国化工学会秘书长、教授）
崔　健（上海宝钢集团公司副总经理、教授）
康喜范（钢铁研究总院教授）
梁　齐（上海交通大学教授）
梁　军（哈尔滨工业大学教授）
梁志杰（装甲兵工程学院高级工程师）
屠海令（北京有色金属研究总院院长、教授）
隋同波（中国建筑材料科学研究院教授）
韩凤麟（中机协粉末冶金分会教授）
彭艳萍（国防科工委科技与质量司高级工程师）
葛子干（北京航空材料研究院院长、教授）
董　瀚（钢铁研究总院教授）
董汉山（英国伯明翰大学教授）
董首山（中科院金属研究所研究员）
董祖珏（机械科学研究院教授）
董湘怀（上海交通大学教授）
蒋力培（北京石油化工学院教授）
蒋建平（浙江大学教授）
傅绍云（中科院理化技术研究所研究员）
储君浩（上海技术物理研究所教授）
谢邦互（四川大学教授）
谢里阳（东北大学教授）
谢建新（北京科技大学副校长、教授）
鄢国强（上海材料研究所教授）
雷天民（西安理工大学教授）
路甬祥（中国机械工程学会理事长、院士）
解应龙（哈尔滨焊接技术培训中心教授）
解思深（中科院物理研究所教授、院士）
雍岐龙（钢铁研究总院教授）
蔡中义（吉林大学教授）
漆　玄（上海交通大学教授）
谭　抚（中国硅酸盐学会副秘书长、教授）
熊守美（清华大学教授）
薪常青（中科院物理研究所教授）
樊东黎（中国热处理行业协会教授）
黎文献（中南大学教授）
颜永年（清华大学教授）
颜鸣皋（北京航空材料研究院教授、院士）
潘正安（化学工业出版社总编辑、编审）
潘叶金（中南大学教授）
潘振甦（中科院上海硅酸盐研究所教授）
潘健生（上海交通大学教授、院士）
燕　瑛（中国复合材料学会秘书长、教授）
戴国强（科学技术部高新司副司长）

鸣　　谢

在编写过程中，得到以下部门和单位的支持和协作，使《中国材料工程大典》得以顺利编撰完成。在此，中国材料工程大典编委会代表全体作者表示衷心感谢！

支持部门：中华人民共和国科学技术部
国防科学技术工业委员会
国家自然科学基金委员会
中国科学技术协会
中国科学院
中国工程院

协 作 单 位

钢铁研究总院
北京有色金属研究总院
北京航空材料研究院
中国建筑材料科学研究院
中国科学院金属研究所
中国科学院上海硅酸盐研究所
上海宝钢集团公司
中国石油化工集团公司
中国铝业公司
清华大学
中南大学
太原钢铁集团公司
西北有色金属研究院
宁夏东方有色金属集团公司
华中科技大学
中国第二重型机械集团公司
北京科技大学
北京航空航天大学
中国航天集团第703研究所
中国特种设备检测研究中心
哈尔滨工业大学
贵州安大航空锻造公司
东北大学
西安重型机械研究所
中国科学院半导体研究所
四川大学
北京航空制造工程研究所
中国科学院物理研究所
西北工业大学
北京矿冶研究总院
沈阳铸造研究所
江苏法尔胜公司

序

材料是当代社会经济发展的物质基础，也是制造业发展的基础和重要保障。进入21世纪以来，随着经济全球化的发展和中国的崛起，现代制造业的重心正不断向中国转移。据统计，今天中国制造业直接创造国民生产总值的1/3以上，约占全国工业生产的4/5，为国家财政提供1/3以上的收入，占出口总额的90%。但是与发达国家相比，我国制造业的水平不高、自主创新能力不足、高端市场竞争力还不强。我国虽然已是世界制造业大国，但还不是世界制造业强国。在有关因素中，材料工程基础薄弱是制约我国制造业发展的关键因素。广义的材料工程包括材料制备、测试和加工成形过程。为了提高我国制造业的水平和竞争力，突破材料工程这个薄弱环节，中国机械工程学会和中国材料研究学会牵头，会同中国金属学会、中国化工学会、中国硅酸盐学会、中国有色金属学会、中国复合材料学会共同组织编撰《中国材料工程大典》（简称《材料大典》），其目的是力图为我国制造业提供一部集科学性、先进性和实用性于一体的综合性专业工具书。以满足广大科技工作者的迫切需求，为科技自主创新和我国制造业的崛起加强技术基础。

经过5年多的艰苦努力，《材料大典》终将出版了。这部共26卷约7000万字的巨著，是39位两院院士和1200余位参编专家教授们辛勤劳动的智慧结晶。有的作者为此牺牲了健康，如一位退休了的总工程师，为了把他多年的研究成果和实践经验写成书稿，由于长时间写作，导致眼睛视网膜脱落……。这种敬业精神与坚强毅力是值得我们学习铭记的。借此机会，我们要感谢中国金属学会、中国化工学会、中国硅酸盐学会、中国有色金属学会、中国复合材料学会的支持。这些学会的众多专家教授积极参与了《材料大典》编写工作，与中国机械工程学会和中国材料研究学会的专家教授一起完成这项艰巨任务，从而使《材料大典》在完整性与先进性、科学性与实用性的结合上得到了加强；我们要感谢科学技术部、国防科学技术工业委员会、国家自然科学基金委员会、中国科学技术协会、中国科学院、中国工程院，以及各协作单位对编写工作的大力支持和积极帮助；我们也要感谢师昌绪院士等顾问的殷切指导，他们在编委会的两次工作会议上提出了许多重要的意见和建议，平时也给予了经常关心和指导，使我们少走了许多弯路；我们还要对关心和支持《材料大典》编写工作的科研院所、院校、企业以及有关人员表示感谢。没有大家的支持与协同，就不可能有《材料大典》的成功编写和顺利出版。

《材料大典》既总结了10多年来在材料工程方面的最新数据、图表及科研成果，还汇集了国内外在材料工程方面的成熟经验和先进理念，它体现了科学性、先进性和实用性的结合。可供具有大专以上文化水平的有关工程技术人员查阅使用，也可供理工院校的师生参考。

编撰《材料大典》涉及范围广，难度大，书中不可避免地会存在一些缺点和不足之处，恳请各位读者指正。

中国机械工程学会理事长
中国材料工程大典编委会主任

2005年9月23日

前　言

《无机非金属材料工程》卷是《中国材料工程大典》中的卷目之一。

无机非金属材料作为三大主要材料之一，不仅是国防建设，经济发展的重要支撑材料，而且是提高人们生活、生存质量休戚相关的基础材料。进入20世纪以来，无机非金属材料由于其独特的多种功能（电、磁、光、声、力、热、红外、超导、透波、反射等）相继发现，使其在现代高新技术中的应用得到迅猛发展。我国从制造业大国向制造业强国过渡，十分依赖于高质量、多品种新材料的应用。《中国材料工程大典》中《无机非金属材料工程》卷的编写和出版，正是适应于这种形势的发展需要。

《无机非金属材料工程》（上、下）卷是我国迄今为止篇幅最大，涵盖内容最新、最全的无机非金属材料工程方面的专业工具书。内容包括：概论、结构陶瓷（含陶瓷基复合材料）、功能陶瓷、传统陶瓷、玻璃、晶体材料、无机涂层材料、耐火材料、碳与石墨材料、水泥与混凝土和其他新型无机材料等11篇共约400万字。参加编写的有中科院上海硅酸盐研究所、清华大学、中国建筑材料科学研究院、吉林大学、武汉科技大学、武汉理工大学、洛阳耐火材料研究院、郑州磨料磨具研究所、北京航空材料研究院等大学、研究院所和企业的专家教授共50余位，历时3年完稿。本卷由江东亮、李龙土、欧阳世翕、施剑林任主编并负责统稿。

各篇的主编如下：

第1篇	概论	江东亮
第2篇	结构陶瓷	江东亮　黄校先　潘振甦
第3篇	功能陶瓷	李龙土　徐延献
第4篇	传统陶瓷	同继锋
第5篇	玻璃	马眷荣
第6篇	晶体材料	罗豪甦　仲维卓
第7篇	无机涂层材料	丁传贤　赵金榜　陈杰锋
第8篇	耐火材料	李　楠　张用宾　李虹霞
第9篇	碳、石墨材料	李龙土　沈万慈
第10篇	水泥与混凝土	隋同波
第11篇	其他新型无机材料	施剑林

本书在编写过程中，强调以“全而精、新而准”为特点；在整体设计上，贯彻既要立足全局，又要突出重点。从材料的基础（组成与结构）、性能、工艺过程以及应用等方面进行综合介绍。在取材上，以基础、通用、先进、实用为原则，传统常用材料和新材料相互结合。为正确选材、合理用材提供科学依据。本卷还适当介绍了一些国外相关先进材料，充分体现“科学性、先进性和实用性”。本书可供无机非金属材料工程技术人员查阅使用，也可供研究人员、管理人员和高校师生参考。

感谢所有参与本卷编写的全体作者和工作人员的辛勤劳动和努力，感谢有关单位的大力支持和帮助。由于时间仓促和编者水平所限，书中遗漏和不当之处，恳请读者批评指正。

江东亮／李龙土
欧阳世翕　施剑林

2005年11月13日

篇　目

第1卷　材料工程基础

主编：师昌绪院士　钟群鹏院士　李成功教授

第1篇	材料科学与工程概论	主编：师昌绪院士　李成功教授　刘治国教授
第2篇	材料成形基础理论	主编：董湘怀教授
第3篇	材料成形数值模拟	主编：柳玉起教授
第4篇	材料成形优化设计方法	主编：赵国群教授
第5篇	材料失效分析	主编：钟群鹏院士　李鹤林院士　张　峥教授
第6篇	材料强度设计	主编：谢里阳教授　王永岩教授

第2、3卷　钢铁材料工程（上、下）

主编：干　勇院士　田志凌教授　董　瀚教授　冯　涤教授　王新林教授

第1篇	概论	主编：干　勇院士
第2篇	钢铁牌号表示方法	主编：林慧国教授
第3篇	铁	主编：祖荣祥教授
第4篇	铸铁与铸钢	主编：陈　琦教授　彭兆弟教授
第5篇	非合金钢	主编：杨忠民教授
第6篇	低合金钢	主编：董　瀚教授　雍岐龙教授　刘清友教授　杨才福教授
第7篇	超细晶钢	主编：刘正才教授
第8篇	镍基和铁镍基耐蚀合金	主编：康喜范教授
第9篇	电热合金	主编：唐昌世教授
第10篇	高温合金	主编：冯　涤教授
第11篇	金属功能材料	主编：王新林教授　陈国钧教授
第12篇	钢铁焊接材料	主编：田志凌教授
第13篇	合金钢	主编：董　瀚教授

第4、5卷　有色金属材料工程（上、下）

主编：黄伯云院士　李成功教授　石力开教授　邱冠周教授　左铁镛院士

第1篇	概论	主编：黄伯云院士　邱冠周教授
第2篇	铝及铝合金	主编：田荣璋教授　肖亚庆教授
第3篇	镁及镁合金	主编：黎文献教授
第4篇	铜及铜合金	主编：汪明朴教授　尹志民教授
第5篇	镍、钴及其合金	主编：唐仁政教授
第6篇	锌、铅、锡及其合金	主编：田荣璋教授
第7篇	钛及钛合金	主编：李成功教授　马济民教授　邓　炬教授
第8篇	钨、钼及其合金	主编：王德志教授　潘叶金教授
第9篇	硬质合金	主编：吴恩熙教授
第10篇	钽、铌及其合金材料	主编：何季麟院士
第11篇	铍、锆、铪及其合金材料	主编：刘建章教授　聂大钧教授
第12篇	贵金属及其合金材料	主编：孙加林教授　张康侯教授　宁远涛教授　张永俐教授
第13篇	有色金属层状复合材料	主编：张新明教授　谢建新教授
第14篇	有色金属新材料	主编：石力开教授　左铁镛院士

第6、7卷　高分子材料工程（上、下）

主编：杨鸣波教授　唐志玉教授

第1篇	概论	主编：杨鸣波教授　唐志玉教授
第2篇	塑料工程	主编：吴智华教授
第3篇	有机纤维	主编：叶光斗教授　徐建军教授
第4篇	橡胶工程	主编：谢邦互教授

第 5 篇	高分子胶粘剂	主编：朱如瑾教授		
第 6 篇	功能高分子	主编：罗祥林教授		
第 7 篇	皮革材料	主编：张　扬教授		

第8、9卷　无机非金属材料工程（上、下）

主编：江东亮院士　李龙土院士　欧阳世翕教授　施剑林教授

第 1 篇	概论	主编：江东亮院士		
第 2 篇	结构陶瓷	主编：江东亮院士	黄校先教授	潘振甦教授
第 3 篇	功能陶瓷	主编：李龙土院士	徐廷献教授	
第 4 篇	传统陶瓷	主编：同继锋教授		
第 5 篇	玻璃	主编：马眷荣教授		
第 6 篇	晶体材料	主编：罗豪甦教授	仲维卓教授	
第 7 篇	无机涂层材料	主编：丁传贤院士	赵金榜教授	陈杰锋教授
第 8 篇	耐火材料	主编：李　楠教授	张用宾教授	李虹霞教授
第 9 篇	碳、石墨材料	主编：李龙土院士	沈万慈教授	
第 10 篇	水泥与混凝土	主编：隋同波教授		
第 11 篇	其他新型无机材料	主编：施剑林教授		

第10卷　复合材料工程

主编：益小苏教授　杜善义院士　张立同院士

第 1 篇	复合材料导论	主编：益小苏教授		
第 2 篇	复合材料用增强体材料	主编：冯春祥教授	楚增勇教授	
第 3 篇	聚合物基体材料	主编：陈祥宝教授		
第 4 篇	纺织复合材料	主编：丁　辛教授		
第 5 篇	复合材料界面	主编：黄玉东教授		
第 6 篇	工业聚合物基复合材料与玻璃钢	主编：刘其贤教授	刘占阳教授	高红梅教授
第 7 篇	先进树脂基复合材料	主编：杨乃滨教授		
第 8 篇	热塑性聚合物基复合材料	主编：张　忠教授	傅绍云教授	
第 9 篇	金属基复合材料	主编：耿　林教授	吴　昆教授	
第 10 篇	陶瓷（玻璃）基复合材料	主编：张立同院士	黄　勇教授	
第 11 篇	碳基复合材料	主编：张立同院士	李贺军教授	
第 12 篇	水泥基复合材料	主编：吴科如教授		
第 13 篇	复合材料力学问题与设计	主编：杜善义院士	梁　军教授	
第 14 篇	复合材料结构设计与分析	主编：沈　真教授		
第 15 篇	复合材料性能实验、表征与质量控制	主编：张佐光教授	张子龙教授	
第 16 篇	功能复合材料与新型复合材料	主编：刘献明教授	傅绍云教授	张　忠教授

第11、12、13卷　信息功能材料工程（上、中、下）

主编：王占国院士　陈立泉院士　屠海令教授

第 1 篇	概论	主编：王占国院士		
第 2 篇	半导体硅材料	主编：杨德仁教授		
第 3 篇	集成电路制造技术	主编：吴德馨院士	刘　明研究员	
第 4 篇	硅基异质结构材料和器件	主编：余金中研究员		
第 5 篇	化合物半导体材料	主编：屠海令教授	赵有文研究员	
第 6 篇	宽带隙半导体及其应用	主编：郑有炓院士		
第 7 篇	半导体低维结构和量子器件	主编：陈涌海研究员	叶小玲教授	王占国院士
第 8 篇	存储材料	主编：顾冬红研究员	吴谊群研究员	
第 9 篇	显示材料	主编：邱　勇教授	应根裕教授	
第 10 篇	通信光纤材料及其工艺	主编：赵梓森院士		
第 11 篇	全固态激光器及相关材料	主编：许祖彦院士	沈德忠院士	
第 12 篇	稀土磁性材料与自旋电子材料	主编：刘治国教授		
第 13 篇	超导材料	主编：陈立泉院士	蕲常青教授	
第 14 篇	传感器材料	主编：陈治明教授	雷天民教授	
第 15 篇	红外材料	主编：储君浩教授		

第 16 篇	先进储能材料	主编：陈立泉院士
第 17 篇	一维纳米材料和纳米结构	主编：张立德教授　解思深院士
第 18 篇	发光材料	主编：石春山研究员
第 19 篇	微加工技术	主编：冯　稷教授
第 20 篇	光子晶体	主编：张道中教授

第 14 卷　粉末冶金材料工程

主编：韩凤麟教授　马福康教授　曹勇家教授

第 1 篇	概论	主编：韩凤麟教授
第 2 篇	金属粉末生产与特性	主编：韩凤麟教授　夏志华教授
第 3 篇	金属粉末性能测试与相应标准	主编：张晋远教授
第 4 篇	成形与固结	主编：果世驹教授
第 5 篇	后续加工与质量控制	主编：贾成厂教授
第 6 篇	粉末冶金材料	主编：曹勇家教授　马福康教授　易建宏教授
第 7 篇	粉末冶金材料应用与新发展	主编：王尔德教授　韩凤麟教授

第 15 卷　材料热处理工程

主编：樊东黎教授　潘健生院士　徐跃明研究员　佟晓辉研究员

第 1 篇	概论	主编：樊东黎教授
第 2 篇	材料热处理技术基础	主编：樊东黎教授
第 3 篇	材料热处理工艺	主编：徐跃明研究员
第 4 篇	热处理设备	主编：佟晓辉研究员
第 5 篇	材料热处理	主编：徐跃明研究员
第 6 篇	热处理 CAD/CAM/CAE	主编：潘健生院士
第 7 篇	热处理清洁生产和安全	主编：樊东黎教授
第 8 篇	热处理质量控制与无损检测	主编：佟晓辉研究员

第 16、17 卷　材料表面工程（上、下）

主编：徐滨士院士　刘世参教授

第 1 篇	概论	主编：徐滨士院士　刘世参教授
第 2 篇	材料服役中表面的失效行为及防治	主编：涂善东教授
第 3 篇	表面覆层形成与结合机理	主编：徐滨士院士　朱绍华教授
第 4 篇	涂装	主编：吴　行教授
第 5 篇	热喷涂	主编：徐滨士院士　李长久教授
第 6 篇	堆焊	主编：董祖珏教授
第 7 篇	电镀与电刷镀	主编：马世宁教授
第 8 篇	化学镀与转化膜技术	主编：姜晓霞研究员　董首山研究员
第 9 篇	化学热处理	主编：董汉山教授
第 10 篇	热浸镀	主编：刘邦津教授
第 11 篇	气相沉积技术及功能薄膜材料制备	主编：吕反修教授
第 12 篇	高能束表面处理技术	主编：左铁钏教授
第 13 篇	纳米表面工程	主编：徐滨士院士
第 14 篇	封存与包装	主编：梁志杰高工
第 15 篇	表面工程技术设计	主编：徐滨士院士　朱绍华教授
第 16 篇	表面工程质量控制与检测	主编：史耀武教授

第 18、19 卷　材料铸造成形工程（上、下）

主编：柳百成院士　黄天佑教授

第 1 篇	概论	主编：柳百成院士
第 2 篇	铸造合金及其熔炼	主编：邢建东教授
第 3 篇	铸造成形工艺技术基础	主编：郭景杰教授
第 4 篇	砂型铸造	主编：黄天佑教授
第 5 篇	特种铸造	主编：姜不居教授

第 6 篇	铸造成形 CAD/CAE	主编：熊守美教授
第 7 篇	铸造生产质量检测及控制	主编：黄天佑教授

第 20、21 卷 材料塑性成形工程（上、下）

主编：胡正寰院士 夏巨谌教授

第 1 篇	概论	主编：夏巨谌教授 张 金教授
第 2 篇	锻造成形	主编：夏巨谌教授 郭会光教授
第 3 篇	板料冲压成形	主编：杨 合教授 华 林教授 刘郁丽教授
第 4 篇	板型管轧制成形	主编：张 杰教授 杨海波教授 施东成教授 陈南宁教授
第 5 篇	零件轧制成形	主编：胡正寰院士 华 林教授
第 6 篇	特种锻造	主编：王高潮教授
第 7 篇	板管特种成形	主编：李明哲教授 蔡中义教授
第 8 篇	型材挤压成形	主编：夏巨谌教授 闫 洪教授
第 9 篇	塑性成形 CAD/CAM	主编：李志刚教授
第 10 篇	塑性成形质量控制与检测	主编：吕 炎教授

第 22、23 卷 材料焊接工程（上、下）

主编：史耀武教授

第 1 篇	概论	主编：史耀武教授
第 2 篇	材料焊接加工技术基础	主编：史耀武教授
第 3 篇	焊接方法与设备	主编：史耀武教授 殷树言教授
第 4 篇	材料焊接	主编：史耀武教授 任家烈教授
第 5 篇	焊接生产过程自动化	主编：蒋力培教授
第 6 篇	焊接结构设计	主编：陈祝年教授
第 7 篇	焊接结构制造	主编：史耀武教授
第 8 篇	焊接生产质量管理与无损检测	主编：解应龙教授
第 9 篇	焊接结构服役与再制造	主编：史耀武教授

第 24、25 卷 材料特种加工成形工程（上、下）

主编：王至尧研究员

第 1 篇	概论	主编：齐从谦教授
第 2 篇	材料电火花成形加工技术	主编：刘晋春教授 白基成教授 郭永丰教授
第 3 篇	材料数控电火花线切割技术	主编：李明辉教授
第 4 篇	材料电化学加工技术	主编：徐家文教授
第 5 篇	材料高能束流加工技术	主编：王亚军教授
第 6 篇	快速原型与快速制造	主编：颜永年教授
第 7 篇	电加工机床质量控制与检测	主编：连克仁教授

第 26 卷 材料表征与检测技术

主编：徐祖耀院士 黄本立院士 鄢国强教授

第 1 篇	概论	主编：徐祖耀院士 黄本立院士 陈文哲教授 鄢国强教授 朱万森教授
第 2 篇	化学成分分析方法	主编：黄本立院士 吴 诚教授 方禹之教授 邱德仁教授 吴性良教授
第 3 篇	常用材料化学成分分析	主编：鄢国强教授 马冲先教授 卓尚军研究员
第 4 篇	材料物理性能测试	主编：陈文哲教授 李 强教授
第 5 篇	材料力学性能测试	主编：陈文哲教授 陈运远教授 杨晓华教授
第 6 篇	材料化学性能测试	主编：杨 武教授 李光福教授
第 7 篇	金相分析	主编：唐汝钧教授 李 晋教授
第 8 篇	无损检测	主编：王务同教授 杨晓华教授
第 9 篇	X 射线衍射分析	主编：漆 玄教授 蒋建中教授
第 10 篇	电子显微分析	主编：陈世朴教授 孙 坚教授
第 11 篇	核技术分析及其他检测与表征技术	主编：陈世朴教授 梁 齐教授

目　录

第6篇　晶体材料 …… 1

第1章　晶体结构与形态 …… 3

1 晶体格子构造 …… 5

2 晶体的对称 …… 5

2.1 晶体的几何形态与对称 …… 5

2.2 对称点群 …… 5

3 晶格结构与结晶形态 …… 8

3.1 金属晶格与结晶的形态 …… 8

3.2 离子晶格与结晶形态 …… 9

3.3 原子晶格与结晶形态 …… 9

3.4 分子晶格与晶体形态 …… 9

4 七个晶系晶体结晶形态与定向 …… 10

4.1 等轴晶系 …… 11

4.2 六方晶系 …… 11

4.3 三方晶系 …… 12

4.4 四方晶系 …… 13

4.5 斜方晶系 …… 13

4.6 单斜晶系 …… 14

4.7 三斜晶系 …… 14

5 晶体结晶形态的多变性 …… 15

6 晶体形态的结晶化学基础 …… 16

6.1 晶体构型与化学键 …… 16

6.2 负离子配位多面体在晶体中的结晶方位与晶体结晶形态 …… 17

第2章　晶体生长基础 …… 30

1 生长界面结构的动力学转换效应 …… 30

1.1 生长机理的理论研究 …… 30

1.2 水杨酸苯酯的新实验数据 …… 30

1.3 晶体生长过程的光学实时观测研究 …… 31

2 晶体生长中的流体运动效应 …… 32

2.1 质量传输过程 …… 32

2.2 动量传输过程 …… 34

2.3 热量传输过程 …… 35

2.4 流体非稳态传输过程 …… 36

3 晶体形态稳定性 …… 37

3.1 晶体形态稳定性与生长机制 …… 38

3.2 实时观察方法研究界面稳定性 …… 38

3.3 晶体形态的 Monte Carlo 模拟 …… 38

3.4 晶体形态稳定性与扩散效应 …… 38

3.5 对流效应对晶体界面非稳定性的影响 …… 39

4 负离子配位多面体生长基元理论模型及其应用 …… 40

4.1 模型的结晶化学基础 …… 40

4.2 模型的结晶学基础 …… 40

4.3 模型的实验基础 …… 40

4.4 模型的稳定能计算 …… 41

4.5 模型在晶体生长中的作用 …… 43

第3章　晶体生长方法 …… 48

1 水溶液法生长晶体 …… 48

1.1 溶液溶解度与饱和度 …… 48

1.2 晶体生长平衡态 …… 48

1.3 晶体生长方法简介 …… 48

1.4 晶体的生长形态与籽晶取向和杂质影响 …… 50

1.5 水溶液法晶体生长习性机理实例 …… 50

2 水热法生长晶体 …… 52

2.1 水热法 …… 52

2.2 高温高压下水溶液热力学特性 …… 52

2.3 水热生长晶体动力学 …… 53

2.4 水热法生长晶体缺陷 …… 55

2.5 水热法制备纳米晶 …… 55

3 助熔剂法生长晶体 …… 56

3.1 助熔剂的选择 …… 56

3.2 助熔剂生长方法 …… 56

3.3 助熔剂生长晶体的溶液结构与晶体生长习性 …… 57

4 熔体提拉法 …… 58

5 坩埚下降法 …… 60

6 外延生长技术 …… 61

7 区熔法 …… 61

8 焰熔法 …… 62

第4章　非线性光学晶体 …… 63

1 非线性光学晶体的理论基础 …… 63

1.1 晶体的非线性光学效应 …… 63

1.2 参量过程和非参量过程 …… 63

1.3 非线性电极化率的增强 …… 64

1.4 位相匹配 …… 64

1.5 角度位相匹配 …… 64

1.6 温度位相匹配 …… 65

1.7 光学混频 …… 66

1.8 光学参量放大和参量振荡 …… 66

1.9 三阶非线性光学效应 …… 66

1.10 光折变效应 …… 66

2 磷酸盐晶体 …… 67

2.1 磷酸二氢钾晶体 …… 67

2.2 磷酸二氘钾晶体 …… 68

2.3 磷酸钛氧钾晶体 …… 68

3 α-碘酸锂晶体 …… 69

4 硼酸盐晶体 …… 69

4.1 β-偏硼酸钡晶体 …… 69

4.2 三硼酸锂晶体 …… 71

4.3 四硼酸锂铯晶体 …… 72

5 铌酸盐晶体 …… 73

5.1 铌酸盐晶体 …… 73

5.2 铌酸钾晶体 …… 75

5.3 铌酸钾锂晶体 …… 75

5.4 钽铌酸钾晶体 …… 76

5.5 铌酸锶钡晶体 …… 77

6 钛酸盐晶体 …… 78

6.1 钛酸钡晶体 …… 78

7 准位相匹配材料 …… 78

7.1 准位相匹配技术的基本原理 …… 79

7.2 准位相匹配材料的制备 …… 79

7.3 准位相匹配技术的优缺点 …… 79

8 半导体型非线性光学晶体 …… 79

8.1 体型半导体非线性光学晶体 …… 79

8.2 量子阱结构材料和超晶格材料 …… 82

9 有机非线性光学晶体 …… 82

9.1 L精氨酸磷酸盐晶体 …… 83

9.2 酰胺类尿素晶体 …… 83
9.3 苯基衍生物晶体 …… 84
9.4 吡啶衍生物晶体 …… 85
9.5 酮衍生物晶体 …… 85
10 紫外，深紫外非线性光学晶体 …… 86
10.1 KBBF 晶体 …… 86
10.2 KABO 晶体 …… 87
第5章 铁电和压电晶体 …… 89
1 压电与铁电晶体的基础 …… 89
1.1 晶体的物理性能与宏观对称性 …… 89
1.2 晶体介电性的基础 …… 90
1.3 晶体弹性的基础 …… 90
1.4 晶体的铁电性 …… 93
1.5 压电方程 …… 95
2 铁电和压电晶体的介绍 …… 96
2.1 PMNT 和 PZNT 晶体 …… 96
2.2 $BaTiO_3$ 晶体 …… 101
2.3 $LiNbO_3$ 和 $LiTaO_3$ 晶体 …… 103
2.4 钨青铜结构晶体 …… 105
2.5 水溶性铁电晶体 …… 106
3 非铁电性压电晶体 …… 108
3.1 SiO_2 晶体 …… 108
3.2 ZnO 晶体 …… 110
3.3 α-$LiIO_3$ 晶体 …… 111
3.4 LGS 晶体 …… 112
3.5 四硼酸锂（$Li_2B_4O_7$）晶体 …… 113
3.6 磷酸铝（α-$AlPO_4$）和 $GaPO_4$ 晶体 …… 113
3.7 锗酸铋（$Bi_{12}GeO_{20}$）晶体 …… 114
3.8 压电晶体的结构与形成机理 …… 115
第6章 电光晶体 …… 117
1 电光效应的理论基础 …… 117
1.1 线性电光效应 …… 117
1.2 二次电光效应 …… 117
1.3 电光系数的测量 …… 117
1.4 电光效应的应用 …… 117
1.5 电光晶体的一般要求 …… 119
2 KDP 族晶体 …… 119
3 ABO_3 型晶体 …… 120
3.1 $LiNbO_3$ 和 $LiTaO_3$ 晶体 …… 120
3.2 立方晶系钙钛矿型晶体 …… 121
3.3 钨青铜型晶体 …… 122
4 AB 型晶体 …… 123
5 杂类晶体 …… 124
第7章 声光晶体 …… 127
1 声光效应的理论 …… 127
1.1 两种衍射类型 …… 127
1.2 正常和异常声光效应 …… 127
1.3 声光系数的测量 …… 127
1.4 声光效应的应用 …… 127
1.5 声光晶体的品质因数 …… 129
2 声光晶体 …… 129
第8章 光学晶体 …… 131
1 光在介质中的传播 …… 131
1.1 材料的折射率 …… 131
1.2 材料对光的吸收 …… 131
1.3 光的色散 …… 132
1.4 非线性折射率 …… 132
2 光学晶体的应用及对光学介质材料的要求 …… 132
3 光学晶体的分类 …… 136
4 光学晶体的发展 …… 139
第9章 热释电晶体 …… 141
1 热释电晶体 …… 141
2 晶体热释电系数及其优值因子 …… 141
3 热释电晶体材料 …… 142
3.1 TGS[$(NH_2CH_2COOH)_3H_2SO_4$]单晶系列 …… 142
3.2 钽酸锂和铌酸锂晶体 …… 143
3.3 正方钨青铜型结构的晶体 …… 143
3.4 铌镁酸铅钛酸铅（PMNT）弛豫铁电体单晶 …… 143
第10章 激光晶体 …… 145
1 固体激光工作物质概述 …… 145
2 固体激光工作物质的光谱性质 …… 147
3 固体激光工作物质的基本要求 …… 148
4 氧化铝晶体为基质的激光晶体 …… 148
4.1 掺铬氧化铝晶体（红宝石） …… 148
4.2 掺钛氧化铝晶体（掺钛蓝宝石） …… 149
5 YAG 系列晶体为基质的激光晶体 …… 150
5.1 掺稀土离子石榴石晶体 …… 150
5.2 掺稀土铝酸钇晶体 …… 153
6 氟化物晶体为基质的激光晶体 …… 155
6.1 掺稀土离子氟化物晶体 …… 155
6.2 掺过渡金属离子氟化物晶体 …… 157
7 钒酸盐晶体为基质的激光晶体 …… 158
8 色心激光晶体 …… 159
8.1 F_2 色心 …… 161
8.2 F_2^+ 色心 …… 161
8.3 F_2^- 色心 …… 161
9 其他重要的激光晶体 …… 162
9.1 掺铬铝酸铍晶体（$BeAl_2O_4$；Cr^{3+}） …… 162
9.2 氟磷酸盐晶体 …… 162
9.3 掺铬镁橄榄石晶体 …… 164
9.4 掺铬氟铝酸盐晶体 …… 165
10 自倍频激光晶体 …… 166
10.1 四硼酸铝钇钕晶体 …… 166
10.2 掺钕三硼氧酸钆钙晶体（$Ca_4GdO(BO_3)_3$:Nd^{3+}，GdCOB:Nd^{3+}） …… 166
第11章 闪烁晶体 …… 169
1 闪烁晶体在高能物理上的应用 …… 169
2 闪烁晶体在医学应用领域 …… 170
2.1 X射线成像 …… 170
2.2 γ射线照相机 …… 170
2.3 X射线层面照相术 …… 170
2.4 正电子发射断层扫描（Positron Emission Tomography，PET） …… 170
2.5 医学成像技术对闪烁晶体的性能要求 …… 170
2.6 PET 用新型闪烁体的研发状况 …… 171
3 闪烁晶体发光机制 …… 171
4 闪烁晶体性能特征指标 …… 172
5 钨酸铅晶体（PWO） …… 173
5.1 $PbWO_4$ 晶体结构 …… 173
5.2 钨酸铅晶体形态 …… 174
5.3 PWO 晶体的发光中心与发光机制 …… 174
5.4 PWO 晶体的闪烁特性 …… 176
5.5 PWO 晶体光学性能的各向异性效应 …… 178
5.6 PWO 晶体掺质研究 …… 181
5.7 坩埚下降法生长 PWO 晶体 …… 181

5.8 提拉法生长 PWO 晶体 …… 182
6 锗酸铋晶体（BGO） …… 182
6.1 BGO 晶体的特征和主要用途 …… 183
6.2 BGO 晶体的闪烁性能 …… 183
6.3 BGO 晶体发光机理 …… 184
6.4 BGO 晶体的辐照损伤 …… 184
6.5 BGO 晶体掺质研究 …… 186
6.6 BGO：La 晶体在室温下的闪烁特性 …… 186
6.7 BGO 晶体的生长方法和工艺 …… 188
6.8 晶体结构与表面形貌 …… 189
6.9 晶体缺陷 …… 191
7 碘化铯 CsI（Tl）晶体 …… 194
7.1 CsI（Tl）晶体光致发光 …… 195
7.2 CsI（Tl）晶体光产额 …… 195
7.3 CsI（Tl）晶体 X 射线激发的发射光谱 …… 195
7.4 Tl 在 CsI 晶体中的分布 …… 195
7.5 Tl 在大尺寸 CsI（Tl）晶体中分布与发光均匀性的关系 …… 197
7.6 晶体表面抛光对 CsI（Tl）晶体光产额与均匀性的影响 …… 197
7.7 晶体形状与表面处理对光产额均匀性影响 …… 198
7.8 晶体的包装对光产额的影响 …… 199
7.9 晶体表面条件优化对晶体闪烁性能的改善 …… 199
7.10 CsI（Tl）晶体的热释光研究 …… 199
8 氟化铅晶体（PbF_2） …… 199
8.1 PbF_2 晶体结构与相变 …… 199
8.2 氟化物晶体生长概述 …… 200
8.3 PbF_2 晶体的生长 …… 201
8.4 PbF_2 晶体缺陷 …… 201
8.5 PbF_2 晶体缺陷特征 …… 202
8.6 PbF_2 晶体的光吸收 …… 204
8.7 掺质氟化铅晶体的发光特征 …… 205
9 硅酸镥晶体（LSO） …… 206
9.1 LSO 晶体闪烁性能 …… 207
9.2 LSO 晶体生长 …… 208
第 12 章 宝石晶体 …… 209
1 金刚石晶体 …… 209
1.1 物理化学特征 …… 209
1.2 成因、产地 …… 209
1.3 经济评价标准 …… 209
1.4 质量改善 …… 210
1.5 合成金刚石 …… 210
1.6 金刚石相似品 …… 211
2 刚玉类晶体 …… 212
2.1 天然红宝石、蓝宝石 …… 212
2.2 人工改善 …… 213
2.3 合成刚玉 …… 213
3 绿柱石晶体 …… 214
3.1 天然绿柱石 …… 214
3.2 人工改善 …… 215
3.3 合成绿柱石晶体 …… 215
4 金绿宝石 …… 216
4.1 天然金绿宝石 …… 216
4.2 合成金绿宝石 …… 216
5 中档宝石 …… 216
5.1 水晶 …… 216
5.2 尖晶石 …… 217
5.3 锆石 …… 217
5.4 石榴石 …… 218
5.5 橄榄石 …… 219
5.6 黄玉 …… 220
5.7 电气石 …… 220
5.8 长石 …… 221
6 玉石 …… 221
6.1 翡翠 …… 221
6.2 软玉 …… 222
6.3 蛇纹石玉 …… 222
6.4 合成玉石 …… 222
参考文献 …… 224
第 7 篇 无机涂层材料 …… 227
第 1 章 概述 …… 229
1 涂料的定义及其特性 …… 229
2 无机涂料的作用和地位 …… 230
3 无机涂料国内外发展近况及趋势 …… 230
第 2 章 无机涂层材料与涂层 …… 233
1 等离子体喷涂陶瓷涂层材料 …… 233
1.1 等离子体喷涂涂层工艺 …… 233
1.2 热阻涂层 …… 233
1.3 耐磨涂层 …… 235
1.4 医用生物涂层 …… 236
1.5 电解水电极涂层 …… 238
2 航天器热控涂层 …… 240
3 电致变色涂层（薄膜） …… 242
4 太阳选择性吸收涂层 …… 243
5 其他涂层 …… 243
5.1 隐身涂层 …… 243
5.2 红外辐射涂层 …… 244
5.3 高温抗氧化涂层 …… 244
5.4 导电涂层 …… 244
第 3 章 无机涂料分类和合成 …… 245
1 无机涂料的分类 …… 245
1.1 纯无机基料及其涂料 …… 245
1.2 有机－无机复合树脂及其涂料 …… 251
2 纳米组成涂料或纳米结构涂料 …… 256
参考文献 …… 258
第 8 篇 耐火材料 …… 259
第 1 章 耐火材料基础 …… 261
1 耐火材料的分类 …… 261
1.1 按化学属性分类 …… 261
1.2 按化学矿物组成分类 …… 261
1.3 其他分类方法 …… 262
2 耐火材料的组成、结构与性质 …… 262
2.1 耐火材料的化学-矿物组成 …… 262
2.2 耐火材料的显微结构 …… 262
2.3 耐火材料的常温物理性质 …… 263
2.4 耐火材料的热学性质和导电性质 …… 263
2.5 耐火材料的力学性质 …… 264
2.6 耐火材料的高温使用性质 …… 265
2.7 抗渣蚀性能 …… 266
3 耐火材料的外形尺寸准确性及外观缺陷 …… 267
4 耐火材料的制造工艺概述 …… 267
4.1 原材料的加工制造 …… 267
4.2 耐火原料的破粉碎 …… 277
4.3 坯料的制备 …… 277
4.4 成形 …… 278

4.5 砖坯干燥 …… 278
4.6 耐火制品的烧成 …… 279
第2章 硅质耐火材料 …… 281
1 硅质原料 …… 281
1.1 硅质原料的分类及其特征 …… 281
1.2 硅质原料的特性 …… 282
2 制品 …… 282
2.1 硅坯 …… 282
2.2 硅质绝热板 …… 286
2.3 熔融石英制品 …… 286
第3章 硅酸铝质耐火材料 …… 288
1 概述 …… 288
1.1 硅酸铝质耐火材料的分类 …… 288
1.2 与硅酸铝系耐火材料有关的相图 …… 288
2 硅铝系耐火原料 …… 290
2.1 蜡石原料 …… 290
2.2 黏土原料 …… 291
2.3 高铝矾土原料 …… 293
2.4 蓝晶石族矿物原料 …… 296
2.5 合成莫来石原料 …… 299
3 硅铝系耐火制品 …… 300
3.1 黏土质耐火制品 …… 300
3.2 半硅质耐火制品 …… 303
3.3 高铝质耐火制品 …… 304
3.4 硅线石质耐火制品 …… 306
3.5 莫来石质耐火制品 …… 308
第4章 碱性耐火材料制品 …… 310
1 概述 …… 310
1.1 碱性耐火材料发展历史和特性 …… 310
1.2 碱性耐火材料制品分类 …… 312
2 碱性耐火原料 …… 312
2.1 我国菱镁矿的化学成分、物理性能、分布及储量 …… 312
2.2 镁砂 …… 313
2.3 镁铝尖晶石 …… 315
2.4 镁铬尖晶石 …… 316
2.5 镁钙砂 …… 316
2.6 其他碱性耐火原料简介 …… 317
3 镁质耐火制品 …… 317
3.1 镁质制品的生产工艺 …… 318
3.2 镁质制品的化学组成对性能的影响 …… 318
3.3 与镁质耐火材料有关的物系 …… 319
3.4 镁质制品的显微结构 …… 321
3.5 提高镁质制品质量的途径 …… 322
3.6 镁砖及镁硅砖 …… 322
4 镁钙耐火材料制品 …… 323
4.1 镁钙系耐火材料抗水化方法 …… 323
4.2 镁钙砖 …… 325
4.3 与白云石质耐火材料有关的物系 …… 325
4.4 白云石砖 …… 326
5 镁铬耐火材料制品 …… 327
5.1 $MgO-Cr_2O_3$ 系耐火材料相关相图 …… 327
5.2 镁铬耐火材料制品 …… 330
6 镁铝耐火材料制品 …… 331
6.1 尖晶石合成及相平衡关系 …… 332
6.2 镁铝砖中 Al_2O_3 含量对其性能的影响 …… 333
第5章 碳复合耐火材料 …… 334
1 碳复合耐火材料原料 …… 334
1.1 碳素原料的结构及特点 …… 334
1.2 石墨 …… 335
1.3 焦炭 …… 335
1.4 炭黑 …… 336
1.5 抗氧化剂 …… 336
2 碳复合耐火材料结合剂 …… 337
2.1 结合碳结构 …… 337
2.2 沥青类结合剂 …… 337
2.3 酚醛树脂 …… 339
2.4 沥青-树脂复合结合剂 …… 340
3 镁碳耐火材料 …… 340
3.1 MgO-C砖的性能及影响因素 …… 340
3.2 MgO-C砖的应用 …… 341
4 铝碳耐火材料 …… 344
4.1 铝碳质滑动水口 …… 344
4.2 铝碳质长水口、整体塞棒和浸入式水口 …… 346
5 铝镁碳耐火材料 …… 348
5.1 主原料的选择 …… 348
5.2 基质组成的确定 …… 348
5.3 石墨的影响 …… 349
5.4 树脂结合铝镁碳砖的性能与应用 …… 349
6 镁钙碳耐火材料 …… 350
6.1 含游离CaO的碱性耐火材料 …… 350
6.2 MgO-CaO-C砖组成与性能的关系 …… 351
6.3 MgO-CaO-C砖的应用 …… 352
7 Al_2O_3-SiC-C砖 …… 353
7.1 铁水预处理对耐火材料性能的要求 …… 353
7.2 Al_2O_3-SiC-C砖的组成对性能的影响 …… 353
7.3 Al_2O_3-SiC-C砖的生产与应用 …… 354
8 炭砖 …… 355
8.1 高炉用炭砖 …… 355
8.2 电炉用炭块 …… 357
8.3 铝电解用阴极炭块 …… 358
8.4 炭质糊类制品 …… 358
第6章 碳化硅质耐火材料 …… 360
1 氧化物结合SiC制品 …… 360
1.1 黏土结合SiC制品 …… 360
1.2 莫来石结合SiC制品 …… 360
1.3 SiO_2 结合SiC制品 …… 360
2 氮化物结合SiC制品 …… 361
2.1 氮化硅结合SiC制品 …… 362
2.2 赛隆结合碳化硅制品 …… 365
2.3 氧氮化硅和复相氮化物结合SiC制品 …… 368
3 自结合SiC制品 …… 368
3.1 β-SiC结合SiC制品 …… 368
3.2 重结晶SiC制品 …… 369
4 渗硅反应烧结SiC制品 …… 370
5 SiC复合制品 …… 370
6 SiC制品的用途 …… 371
第7章 不定形耐火材料 …… 372
1 不定形耐火材料概念 …… 372
1.1 不定形耐火材料分类 …… 372
1.2 不定形耐火材料的制备 …… 372
1.3 不定形耐火材料的应用 …… 373
2 不定形耐火材料用结合剂 …… 373
2.1 结合剂的分类 …… 373
2.2 结合剂的结合机理 …… 373
2.3 结合剂的选用原则 …… 374
3 不定形耐火材料用外加剂 …… 375
3.1 外加剂的分类 …… 375

3.2 减水剂（分散剂） …… 375
3.3 增塑剂（塑化剂） …… 375
3.4 促凝剂（促硬剂） …… 375
3.5 缓凝剂 …… 375
3.6 保存剂 …… 375
3.7 防缩剂 …… 376
4 不定形耐火材料的粒度组成 …… 376
4.1 颗粒级配理论简介 …… 376
4.2 粒度组成的控制 …… 376
5 不定形耐火材料的作业性能 …… 377
5.1 和易性 …… 377
5.2 稠度 …… 377
5.3 流动性（流动值） …… 377
5.4 铺展性 …… 377
5.5 可塑性 …… 378
5.6 附着率 …… 378
5.7 马夏值 …… 378
5.8 触变性 …… 379
5.9 凝结性 …… 379
5.10 硬化性 …… 379
6 耐火浇注料 …… 379
6.1 铝酸钙水泥结合浇注料 …… 380
6.2 低、超低水泥耐火浇注料 …… 381
6.3 无水泥耐火浇注料 …… 382
6.4 磷酸盐结合浇注料 …… 383
6.5 水玻璃结合浇注料 …… 384
6.6 铝-镁质浇注料 …… 384
6.7 氧化铝-碳化硅-碳质浇注料 …… 386
6.8 耐酸耐火浇注料 …… 386
6.9 耐碱耐火浇注料 …… 387
6.10 耐磨耐火浇注料 …… 387
6.11 钢纤维增强耐火浇注料 …… 387
6.12 轻质（隔热）耐火浇注料 …… 389
7 耐火可塑料 …… 390
7.1 黏土结合可塑料 …… 390
7.2 磷酸结合可塑料 …… 390
7.3 硫酸铝结合可塑料 …… 391
8 耐火捣打料 …… 391
8.1 铝-镁质捣打料 …… 391
8.2 高铝-碳化硅-碳质捣打料 …… 392
8.3 碱性耐火捣打料 …… 392
8.4 锆英石质耐火捣打料 …… 392
9 喷射耐火材料 …… 393
9.1 喷射耐火材料施工装备 …… 393
9.2 硅酸铝质喷射耐火材料 …… 394
9.3 碱性喷射耐火材料 …… 395
9.4 高铝-碳化硅-碳质喷射料 …… 396
9.5 火焰喷补料 …… 396
10 干式耐火振捣料 …… 398
10.1 硅质干式振捣料 …… 398
10.2 硅酸铝质干式振捣料 …… 398
10.3 刚玉质干式振捣料 …… 399
10.4 碱性干式振捣料 …… 399
11 耐火挤压料与压注料 …… 401
11.1 Al_2O_3-SiO_2-SiC-C 质炮泥 …… 401
11.2 耐火压注料 …… 402
12 耐火泥浆 …… 403
12.1 硅质耐火泥浆 …… 403
12.2 硅酸铝质耐火泥浆 …… 403
12.3 碱性耐火泥浆 …… 404
12.4 碳化硅和炭质耐火泥浆 …… 404
13 耐火涂料（涂抹料） …… 405
13.1 钢液“洁净化”涂料 …… 405
13.2 热辐射涂料 …… 405
13.3 防氧化耐火涂料 …… 406
13.4 耐酸耐火涂料 …… 406
13.5 碱性耐火涂料 …… 406
13.6 耐热和耐火保温涂料 …… 407
第8章 隔热耐火材料 …… 408
1 隔热耐火制品 …… 408
1.1 氧化铝质隔热耐火砖 …… 408
1.2 高铝质隔热耐火砖 …… 408
1.3 黏土质隔热耐火砖 …… 409
1.4 硅质隔热耐火砖 …… 410
1.5 硅藻土隔热砖 …… 410
1.6 膨胀珍珠岩制品 …… 411
1.7 膨胀蛭石制品 …… 412
1.8 硅酸钙板 …… 412
1.9 漂珠砖 …… 412
1.10 空心球制品 …… 413
2 耐火纤维 …… 413
2.1 耐火纤维的制备工艺 …… 414
2.2 耐火纤维的性质 …… 415
2.3 耐火纤维品种 …… 417
3 耐火纤维制品 …… 420
3.1 硅酸铝耐火纤维毯 …… 421
3.2 硅酸铝耐火纤维毡 …… 421
3.3 耐火纤维板 …… 422
3.4 耐火纤维纸 …… 422
3.5 耐火纤维绳 …… 422
3.6 耐火纤维制品的施工技术 …… 423
第9章 建材工业用耐火材料 …… 424
1 建材工业用耐火材料的作业性质 …… 424
1.1 耐侵蚀性能 …… 424
1.2 玻璃窖用耐火材料气泡析出率 …… 424
1.3 熔铸耐火制品玻璃相渗出温度 …… 425
1.4 水泥窖烧成带用砖的黏挂窖皮性能 …… 426
1.5 氢扩散度 …… 428
2 熔铸耐火制品 …… 428
2.1 熔铸锆刚玉耐火制品生产工艺 …… 428
2.2 熔铸氧化铝耐火制品 …… 430
3 建材工业窑炉耐火材料的应用 …… 430
3.1 水泥窖用耐火材料 …… 431
3.2 玻璃窖用耐火材料 …… 438
4 陶瓷窖用耐火材料 …… 446
4.1 窖体材料 …… 446
4.2 窖具材料 …… 447
4.3 窖车材料 …… 447
第10章 耐火材料的回收利用 …… 449
1 基本概况 …… 449
2 用后耐火材料的回收 …… 450
2.1 用后耐火材料的拆除 …… 450
2.2 用后耐火材料的分类拣选 …… 450
3 用后耐火材料的处理方法 …… 450
3.1 去除用后耐火材料内的泥土、灰尘和掺杂物 …… 450
3.2 除去用后耐火材料渣层和渗透层 …… 451
3.3 破粉碎加工 …… 451

3.4 用后耐火材料除铁 …… 451
3.5 均化技术 …… 451
3.6 分离技术 …… 451
4 用后耐火材料再生的方法 …… 452
4.1 直接使用法 …… 452
4.2 初级使用法及降级使用法 …… 452
4.3 中级使用法 …… 453
4.4 高级使用法 …… 454
5 耐火材料修复再利用 …… 454
5.1 损坏原因分析 …… 454
5.2 滑板修补工艺概述 …… 454
6 展望 …… 455
参考文献 …… 456

第9篇 碳、石墨材料 …… 461

第1章 碳的晶体结构及碳材料分类 …… 463
1 碳的晶体结构 …… 463
1.1 sp^3 杂化轨道键合与金刚石结构 …… 463
1.2 sp^2 杂化轨道键合与石墨结构 …… 463
1.3 sp 杂化轨道键合与卡宾（carbyne） …… 464
1.4 富勒烯（fullerene）和碳纳米管 …… 464
1.5 无定形碳 …… 465
2 碳相图 …… 466
3 碳材料的分类 …… 467
3.1 不同键合状态的碳材料 …… 467
3.2 天然碳材料和人工碳材料 …… 467
3.3 碳材料按应用分类 …… 467

第2章 碳、石墨材料的组织结构与性能 …… 468
1 石墨微晶与乱层结构 …… 468
2 碳、石墨材料的结构缺陷 …… 468
3 碳、石墨材料的力学性能 …… 469
3.1 金刚石与类金刚石薄膜 …… 469
3.2 石墨结构碳材料 …… 469
4 碳、石墨材料的热学性能 …… 470
4.1 比热容及蒸汽压 …… 470
4.2 热导率 …… 471
4.3 热膨胀系数 …… 471
4.4 抗热振性 …… 471
5 碳、石墨材料的电磁性能 …… 472
5.1 导电性 …… 472
5.2 磁性能 …… 473
6 碳、石墨材料的核物理性能 …… 473
7 碳、石墨材料的化学性能 …… 474
7.1 氧化反应 …… 474
7.2 碳的高温固相反应 …… 474
7.3 石墨的插层反应 …… 475

第3章 碳、石墨材料工程基础 …… 476
1 碳、石墨材料的原料及其处理 …… 476
1.1 固体原料的煅烧 …… 476
1.2 沥青的调制 …… 476
1.3 原料的其他处理 …… 476
1.4 传统碳材料的制备工艺 …… 476
2 天然石墨的加工 …… 477
2.1 鳞片石墨 …… 477
2.2 微晶石墨 …… 477
3 炭化工程基础 …… 477
3.1 炭化过程的基本反应 …… 477
3.2 气相炭化 …… 478
3.3 液相炭化 …… 481
3.4 固相炭化 …… 482
4 石墨化 …… 483
5 石墨层间化合物反应 …… 483
5.1 石墨层间化合物（GICs） …… 483
5.2 氟化石墨 …… 484
5.3 柔性石墨和膨胀石墨 …… 485

第4章 工程应用的碳、石墨材料 …… 487
1 冶金用碳、石墨材料 …… 487
1.1 石墨电极 …… 487
1.2 阳极 …… 488
1.3 炭块及炭糊 …… 488
1.4 连续铸造用石墨 …… 490
1.5 冶金中的其他应用 …… 490
2 电工及电子用碳、石墨材料 …… 490
2.1 电刷 …… 490
2.2 半导体材料生产用高纯石墨 …… 491
2.3 电子器件用碳、石墨材料 …… 491
3 机械及仪器用碳、石墨材料 …… 492
3.1 机械装备中的轴承、密封及制动用碳、石墨材料 …… 492
3.2 润滑用碳、石墨材料 …… 494
3.3 电加工用碳、石墨材料 …… 495
3.4 仪器用碳、石墨材料 …… 495
4 化工用碳、石墨材料 …… 496
5 电池用碳、石墨材料 …… 497
5.1 一次电池中的应用 …… 497
5.2 二次电池中的应用 …… 498
5.3 燃料电池 …… 498
6 环保用碳、石墨材料 …… 498
6.1 活性炭的结构与性能 …… 499
6.2 活性炭的制备 …… 500
6.3 活性炭及活性炭纤维的应用 …… 500
7 核能用碳、石墨材料 …… 500
8 航空航天用碳、石墨材料 …… 501
8.1 结构材料 …… 501
8.2 抗氧化、烧蚀材料 …… 501
9 生物医学用碳、石墨材料 …… 501
9.1 作为生物医学材料的碳材料 …… 502
9.2 碳质人造器官的现状 …… 502

第5章 碳纤维及其复合材料 …… 503
1 碳纤维 …… 503
1.1 碳纤维的生产工艺 …… 503
1.2 碳纤维的结构 …… 503
1.3 碳纤维的性能 …… 504
1.4 碳纤维的应用 …… 504
2 碳纤维复合材料 …… 505
2.1 碳纤维增强树脂基复合材料 …… 505
2.2 碳纤维增强陶瓷基复合材料 …… 507
2.3 碳纤维增强金属基复合材料 …… 508
2.4 碳/碳复合材料 …… 510

第6章 人工金刚石及金刚石薄膜 …… 513
1 金刚石和人工合成金刚石 …… 513
1.1 金刚石的分类 …… 513
1.2 金刚石的形态及结构 …… 513
1.3 金刚石的基本性质 …… 513
1.4 人工金刚石 …… 514
1.5 金刚石的应用 …… 515
2 人工合成金刚石薄膜 …… 515
2.1 低压化学气相沉积（CVD）法 …… 515

2.2 金刚石薄膜的性质与应用 …… 517
2.3 金刚石薄膜的缺陷及研究进展 …… 517
3 类金刚石碳膜 …… 517
3.1 类金刚石碳膜的结构 …… 517
3.2 类金刚石碳膜的合成原理与方法 …… 518
3.3 等离子体法制备 DLC 膜的原理和特点 …… 518
3.4 类金刚石碳膜的性能与应用 …… 518
3.5 发展前景与存在的问题 …… 519
第 7 章 C_{60}和碳纳米管 …… 520
1 C_{60} …… 520
1.1 C_{60}的制备与纯化 …… 520
1.2 C_{60}的性能与应用前景 …… 520
2 碳纳米管（CNT）…… 521
2.1 碳纳米管的制备及纯化 …… 521
2.2 碳纳米管的性能及应用前景 …… 522
参考文献 …… 524
第 10 篇 水泥与混凝土 …… 527
第 1 章 硅酸盐系列通用水泥 …… 529
1 概述 …… 529
2 硅酸盐水泥 …… 530
2.1 组成与定义 …… 530
2.2 技术要求 …… 530
2.3 性能特点 …… 530
2.4 适用范围 …… 531
3 普通硅酸盐水泥 …… 531
3.1 组成与定义 …… 531
3.2 技术要求 …… 531
3.3 性能特点 …… 531
3.4 适用范围 …… 531
4 矿渣硅酸盐水泥 …… 531
4.1 组成与定义 …… 531
4.2 技术要求 …… 531
4.3 性能特点 …… 532
5 火山灰质硅酸盐水泥 …… 532
5.1 组成与定义 …… 532
5.2 技术要求 …… 533
5.3 性能特点 …… 533
5.4 适用范围 …… 533
6 粉煤灰硅酸盐水泥 …… 533
6.1 组成与定义 …… 533
6.2 技术要求 …… 533
6.3 性能特点 …… 533
6.4 适用范围 …… 533
7 复合硅酸盐水泥 …… 533
7.1 组成与定义 …… 533
7.2 技术要求 …… 534
7.3 性能特点 …… 534
7.4 使用范围 …… 534
第 2 章 特种及新品种水泥 …… 535
1 概述 …… 535
2 快硬高强水泥 …… 536
2.1 硅酸盐体系水泥 …… 536
2.2 铝酸盐体系水泥 …… 540
2.3 氟铝酸盐体系水泥 …… 541
2.4 硫铝酸盐体系水泥 …… 544
2.5 其他 …… 545
3 膨胀水泥 …… 547
3.1 硅酸盐体系膨胀水泥 …… 547
3.2 铝酸盐 、硫铝酸盐体系膨胀水泥 …… 548
4 自应力水泥 …… 549
4.1 硅酸盐体系自应力水泥 …… 550
4.2 铝酸盐 、硫铝酸盐体系自应力水泥 …… 550
5 水工水泥 …… 552
5.1 中热硅酸盐水泥 …… 552
5.2 低热硅酸盐水泥 …… 553
5.3 低热矿渣硅酸盐水泥 …… 553
5.4 低热粉煤灰硅酸盐水泥 …… 554
5.5 低热微膨胀水泥 …… 554
5.6 粉煤灰低热微膨胀水泥 …… 555
5.7 抗硫酸盐硅酸盐水泥 …… 555
6 油井水泥 …… 556
6.1 API 通用油井水泥 …… 556
6.2 特种油井水泥 …… 557
7 装饰水泥 …… 558
7.1 白色水泥 …… 559
7.2 彩色水泥 …… 559
7.3 无熟料装饰水泥 …… 560
8 耐高温水泥及胶凝材料 …… 560
8.1 水硬性耐高温水泥体系 …… 561
8.2 非水硬性耐高温胶凝材料 …… 562
9 其他特种水泥 …… 562
9.1 砌筑水泥 …… 562
9.2 低碱度水泥 …… 562
9.3 石膏矿渣水泥 …… 563
9.4 碱矿渣水泥 …… 564
9.5 防辐射水泥 …… 564
9.6 氯氧镁水泥 …… 566
9.7 耐酸水泥 …… 567
第 3 章 混凝土 …… 570
1 混凝土原材料 …… 570
1.1 水泥 …… 570
1.2 集料 …… 571
1.3 化学外加剂 …… 574
1.4 矿物掺合料和矿物外加剂 …… 582
1.5 混凝土拌合用水 …… 584
2 混凝土配合比设计及制备 …… 584
2.1 混凝土配合比的设计 …… 584
2.2 混凝土的拌制 …… 586
2.3 混凝土的运输 …… 586
2.4 混凝土的浇筑 …… 586
2.5 混凝土的养护 …… 587
2.6 其他特殊措施 …… 587
3 新拌混凝土的性能 …… 587
3.1 工作性 …… 587
3.2 含气量 …… 590
3.3 凝结时间 …… 593
4 混凝土性能 …… 594
4.1 强度 …… 594
4.2 混凝土的变形性能 …… 598
4.3 混凝土的耐久性 …… 601
5 特种混凝土 …… 616
5.1 高性能混凝土 …… 616
5.2 防辐射混凝土 …… 618
5.3 聚合物混凝土 …… 620
5.4 纤维增强混凝土 …… 624
5.5 沥青混凝土 …… 629
5.6 耐腐蚀混凝土 …… 632

5.7 补偿收缩混凝土 …… 637
5.8 装饰混凝土 …… 638
5.9 轻集料混凝土 …… 641
参考文献 …… 651

第11篇 其他新型无机材料 …… 653

第1章 绝热材料 …… 655
1 概述 …… 655
2 绝热材料的分类及其形态 …… 655
3 绝热材料的微观传热理论基础 …… 656
3.1 物质导热机制概述 …… 656
3.2 致密材料的热导率及其变化规律 …… 657
3.3 绝热材料的传热机制 …… 657
3.4 绝热材料的导热因子分析 …… 658
4 影响绝热材料绝热性能的物理和化学因素 …… 658
4.1 温度对热导率的影响 …… 659
4.2 体积密度对热导率的影响 …… 659
4.3 气孔尺度、形态和分布对热导率的影响 …… 660
4.4 气压对热导率的影响 …… 661
4.5 晶体结构对热导率的影响 …… 662
4.6 化学成分对热导率的影响 …… 662
4.7 纤维直径和渣球率对热导率的影响 …… 663
4.8 含水率对热导率的影响 …… 663
5 绝热材料性能优化和热设计 …… 665
5.1 绝热材料的固相（纤维和颗粒）成分以及结构的优化和热设计 …… 665
5.2 绝热材料显微组织的优化和设计 …… 665
5.3 绝热材料抗辐射导热的组分设计 …… 665
5.4 绝热材料体积密度的优化 …… 665
5.5 绝热材料性能的优化实例 …… 665
6 绝热材料的综合技术要求 …… 666
7 绝热材料的主要性能指标 …… 667
7.1 热导率 …… 667
7.2 比热容 …… 668
7.3 蓄热系数 …… 668
7.4 耐热性和使用温度 …… 668
7.5 容重 …… 668
7.6 强度 …… 669
7.7 含水率和含湿率 …… 669
7.8 化学惰性 …… 669
8 绝热材料的正确选用和合理应用 …… 669
8.1 绝热材料正确选用的原则 …… 669
8.2 绝热材料的最佳绝热厚度计算 …… 670
8.3 绝热材料的合理应用——复合结构及其实例 …… 670
9 绝热材料的新突破——超级绝热材料的研发现状及应用 …… 671
9.1 纳米孔硅质超级绝热材料 …… 671
9.2 VIP超级绝热材料 …… 672
9.3 超级绝热材料的绝热原理 …… 673
9.4 超级绝热材料的应用 …… 673

第2章 纳米无机材料 …… 674
1 概述 …… 674
2 纳米粉体的制备 …… 675
2.1 纳米粉体的制备方法及原理概述 …… 675
2.2 气相法 …… 675
2.3 液相法 …… 677
2.4 固相法 …… 680
3 纳米无机材料的成形 …… 681
3.1 干法成形 …… 681
3.2 湿法成形 …… 683
4 纳米无机材料的烧结 …… 685
4.1 烧结过程概述 …… 685
4.2 影响烧结的因素 …… 686
4.3 纳米无机材料的烧结 …… 686
5 纳米无机材料的结构、性能及应用前景 …… 690
5.1 纳米材料的结构 …… 690
5.2 纳米无机材料的性能 …… 691
5.3 纳米无机材料的应用前景 …… 694

第3章 介孔材料 …… 696
1 概述 …… 696
1.1 介孔材料种类及其结构特点 …… 696
1.2 孔道连接方式 …… 698
2 介孔材料的合成机制 …… 698
2.1 晶模板机理 …… 698
2.2 棒状自组装模型 …… 698
2.3 电荷密度匹配机理 …… 699
2.4 协同作用机制 …… 699
3 介孔材料合成技术 …… 700
3.1 “水热”合成 …… 700
3.2 非水合成技术 …… 700
3.3 二次合成 …… 701
4 介孔材料的形貌控制 …… 701
4.1 介孔薄膜 …… 701
4.2 介孔纤维或管状材料 …… 701
4.3 球形介孔材料 …… 702
4.4 晶体或多面体介孔材料 …… 703
4.5 单片介孔材料 …… 703
4.6 其他形貌 …… 703
5 介孔材料稳定性改善 …… 704
5.1 无机盐或有机胺的加入 …… 704
5.2 后处理工艺 …… 705
5.3 提高墙体厚度 …… 705
5.4 提高晶化度 …… 705
6 介孔主客体材料的合成 …… 706
6.1 离子交换法 …… 706
6.2 共价键移植法 …… 706
6.3 有机硅偶联剂法 …… 707
6.4 几种典型介孔主客体材料 …… 708
7 介孔与介孔主客体材料的性能 …… 710
7.1 化学与物理吸附 …… 710
7.2 催化 …… 710
7.3 光学性能 …… 712
7.4 敏感特性 …… 713
7.5 电学、磁学性能 …… 713
7.6 药物控制释放 …… 713
8 非硅体系介孔材料 …… 715
8.1 合成技术 …… 715
8.2 非硅介孔材料的研究现状 …… 718
9 介孔碳分子筛材料 …… 719
10 介孔与介孔主客体材料的表征手段 …… 720
10.1 X射线粉末衍射（XRD）分析 …… 720
10.2 电镜分析 …… 720
10.3 N_2 等温吸附-脱附分析 …… 721
10.4 固体核磁共振 …… 721
10.5 傅里叶变换红外（FT-IR）和激光拉曼（Raman）光谱分析 …… 721
10.6 反射紫外-可见吸收光谱（DRUV-Vis）

分析 …… 721
10.7 电子能谱（XPS）分析 …… 721
10.8 电子顺磁共振图谱（EPR）分析 …… 721
第4章 烧蚀材料 …… 722
1 概述 …… 722
2 烧蚀材料的分类及烧蚀机理 …… 722
2.1 烧蚀材料的分类 …… 722
2.2 烧蚀机理 …… 723
2.3 典型的烧蚀防热结构 …… 724
3 典型的烧蚀材料 …… 724
3.1 树脂基烧蚀材料 …… 724
3.2 高硅氧布/聚四氟乙烯基烧蚀材料 …… 725
3.3 升华型碳基烧蚀材料 …… 725
4 陶瓷基防热烧蚀材料 …… 727
4.1 碳/石英材料 …… 727
4.2 烧蚀型石英/石英复合材料 …… 728
5 烧蚀材料的应用 …… 728
5.1 烧蚀材料在导弹上的应用 …… 728
5.2 烧蚀材料在固体火箭发动机上的应用 …… 730
5.3 烧蚀材料在返回式卫星中的应用 …… 730
5.4 烧蚀材料在天地运输往返系统中的应用 …… 730
6 烧蚀材料的选择 …… 731
6.1 烧蚀材料防热性能的选择 …… 731
6.2 烧蚀材料的结构工艺性能 …… 731
6.3 烧蚀防热结构设计 …… 732
6.4 烧蚀防热结构测试 …… 732
6.5 燃气流风洞试验 …… 732
6.6 等离子电弧风洞 …… 733
7 烧蚀材料的新近研究和展望 …… 733
参考文献 …… 734

中 国 材 料 工 程 大 典
CHINA MATERIALS ENGINEERING CANON
第9卷 无机非金属材料工程(下)

第6篇

晶体材料

主 编 罗豪甦 仲维卓

编 写 罗豪甦 仲维卓 金蔚青
潘守夔 冯锡淇 李广慧

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会

人工晶体材料处于新材料科学发展的前沿，功能晶体材料贯穿高技术的许多领域，已经成为微电子、光学、激光、遥感、通讯、航天、宇航等高科技发展的重要物质基础。晶体生长作为自然界的一种普遍现象早已备受人们的关注，例如，遥远宇宙中的粒子与天体的聚集，我们居住地球上的地质运动，以及生物体内代谢过程都包含着各种晶体生长的过程。人们最初从感性出发，首先是注意到了自然界中各种晶莹剔透、千姿百态晶体的各种有趣形态，继而想要弄清楚实际晶体是如何生长的，对晶体生长的认识过程经历了一个漫长的历史阶段。

从17世纪中叶开始，人们开始关注自然界各种不同晶体形成的原因。1669年丹麦学者 Nicolaus Steno 发现了晶面角守恒定律，在千变万化的晶体外形中找到了晶体形态与晶体结构的内在联系，奠定了几何结晶学的基础。1801年法国结晶学者 René Just Haüy 总结出了晶体学的基本定律之一——有理数定律，比较好地解释了晶体外形与其内部结构之间的联系，推动了结晶学的发展。1830年德国的学者 L.F.Ch.-Hessel 推导出描述晶体宏观对称性的32种点群。1885～1990年间，俄国晶体学家费多罗夫（E.C.Федоров）首先推导出了描述晶体微观对称性的230种空间群，随后，德国数学家熊夫利斯（A.M.Schönflies）和英国学者巴罗（William Barlow）相继从不同的途径推导出了所有的空间群，确立了晶体结构的点阵理论，为以后的晶体结构分析奠定了理论基础。

然而，具有悠久历史的结晶学真正被确定为一门科学还是进入20世纪以后的事情。1912年德国科学家劳厄（Max.Van.Lane）发现了X射线对晶体的衍射现象，证实了晶体结构的点阵理论，发展了用X射线来分析晶体微观结构的近代晶体学方法。1949年 Frank 提出了晶体螺位错生长的概念，1951年 Burton、Cabrera、Frank 在著名的“晶体生长及其界面的平衡结构”论文中，用理论物理的方法分析了晶体生长的界面过程，开创了从原子层面上来理解晶体生长过程的先河，BCF理论成为晶体生长理论发展的重要里程碑。1960年以后人们才开始大规模制备出具有独特性能的大尺寸高质量水晶和红宝石等人工晶体，并实现了外延生长人工晶体材料。到目前为止，晶体生长还被认为是一门发展中的新兴学科，有关研究晶体生长过程的新方法、新技术正在不断涌现，有关晶体生长的理论正在不断发展和完善之中。目前，有关晶体生长基元究竟是原子（离子）和分子尚未得到破解，对晶体生长溶液、熔体结构的研究仍显得薄弱。20世纪90年代我国学者提出了负离子配位多面体生长基元理论模型，通过对晶体生长溶液、熔体拉曼光谱测试得到了证实。晶体生长，除了研究生长过程赖以发生的场所——晶体生长界面外，还要注意晶体生长的主体、熔体、溶液结构，应该加强对晶体生长基础理论的投入，更好地掌握晶体生长的规律，以便早日实现对晶体生长形态和性能的人工调控。

近代的一些尖端科学技术，如自动化技术、激光技术、红外遥感技术、电子计算机以及空间技术等发展都离不开人工晶体材料，并且晶体的生长技术、质量和性能等与这些高科技领域的发展密切相关。高新技术不断对人工晶体材料提出的新要求，同时也促进了对人工晶体的生长技术、结构缺陷以及物理性能的研究，这不仅丰富了和充实了近代晶体学的内容，而且也推动了现代高技术的迅速发展。其中，最典型一例就是硅单晶生长技术的发展大大促进了现代信息社会高速发展。可以认为现代信息社会的支柱就是建立在有关硅单晶生长和与此相关的晶体研究基础之上的。美国半导体工业协会称“美国半导体工业是美国经济的倍增器”，并指出半导体的发展可以说是一种使其他所有工业黯然失色，同时又使其他工业得以繁荣发展的技术，半导体在本质上驱动着所有电子产品的进步，而半导体工业正是建立在硅单晶大规模生长的科学和技术基础之上的。此外，对讲机、移动电话、彩电、电子手表和计算机等的问世，对水晶、铌酸锂晶体的研发和产业化带来了机遇。

综观晶体的生长基础以及应用研究的历史，在第二次世界大战以后不久，就召开了有关晶体生长的国际会议，Discussion of Faraday Society，No.5（1949），这次会上 Frank 发表了著名的晶体螺旋位错生长理论。1958年在美国 Cooperstown 召开了晶体生长与晶体完整性的研讨会，Growth and Perfection of Crystals（1958），讨论了 Frank 提出的台阶串理论，以及晶须生长及其晶体完整性方面的内容。1965年在法国的 Nancy 召开晶体生长会议上，主要讨论了晶体生长中吸附杂质及其相关事宜的国际会议，晶体生长领域中许多国际杰出科学家都参加了由法国著名学者 R.Kern 组织的这次会议，如 Frank，P.Hartman，Stranski，A.A.Chernov，P. Bennema 等著名学者。1966年在美国 Boston 召开了第一届国际晶体生长会议（ICCG－1），这是有关晶体生长的基础理论和应用的国际会议，以这次会议为契机成立了晶体生长的国际组织（International Organization for Crystal growth，IOCG），各国的晶体生长学会（National Association for Crystal Growth），以及晶体生长的国际学术期刊 Journal of Crystal Growth。国际晶体生长会议每三年举行一次，最近的一次是2004年在法国 Grenoble 召开的（ICCG－14会议），在这次会议期间，我国学者争取到了2010年 ICCG－16 国际晶体生长会议在在北京举行。此外，2000年在日本仙台召开了第一次亚洲晶体生长与晶体技术会议（CGCT－1），2005年在北京召开第三届亚洲晶体生长与晶体技术会议（CGCT－3）。

国内晶体生长的研究起步比较晚，在1960年全国固体物理会议期间成立了一个晶体生长小组，开始了我国晶体生长组织的最初形式。在20世纪60年代，不定期地由少数单位组织进行了火焰法、水热法和水溶液法等晶体生长技术方面的交流。形成一定规模是在1974年12月有数百人参加了在福州召开的全国晶体生长会议，这次会议不仅对晶体生长技术进行了充分的交流，而且在促进我国的新晶体材料探索和晶体生长基础理论的研究。目前，国内晶体生长会议每三年举行一次，这是国内晶体材料研究人员的一个很好的交流平台。

半个世纪以来，我国人工晶体学科迅速发展，人工晶体材料已经成为国内为数不多的，在国际上具有一定影响的学科。新技术发展对人工晶体材料不断提出了新的要求，大大促进了功能晶体的研究与开发，目前，我国在人工晶体材料方面已具备了良好的产业化基础，许多人工晶体已经远销国外，中国人工晶体在国际上具有良好的声誉。与此同时，我国也培养了大量的专业人才，逐步形成了一门具有我们国家自己特色的人工晶体材料学科。同时也应该看到，虽然我国晶体材料的研发取得了一定的国际地位，但与先进国家相比在某些方面还存在一定差距。晶体生长设备与自动化控制技术水平、晶体缺陷和性能表征条件等硬件设备方面急需进一步充实完善和提高。

第1章 晶体结构与形态

人们对晶体结晶形态的研究是从对自然界矿物开始的。几何结晶学是研究晶体形态的理论基础。结晶学作为一门科

学是启蒙于17世纪。结晶学的诞生与晶体面角定律的发现是密切相关的，1669年丹麦学者斯丹诺（Niealaus Stene，1638～1687）在石英和赤铁矿的研究中发现了面角恒等定律，这一发现促使人们注意到晶体内部构造的问题，这一定律奠定了结晶学，特别是几何结晶学的基础。巴尔托林[Erasmus Bartotins（1625～1690）]发现了方解石具有双折射现象，从而进一步奠定了结晶学的基础。

法国学者得利（Rome Del' Lale，1736～1790）利用他学生克兰诺（Carangeot）发明的测角仪，经过对大量矿物的测试，得出了面角恒等的普遍规律。

1774年法国学者阿羽依（Eene juit Haug，1743～1826）根据晶体的结晶形态，面角恒等定律等推论出：晶体是由一些具有一定形状的分子构成的。如同用砖砌墙一样，由同样的分子可能造成不同形状的晶体。正像用同样的砖可以砌成各种不同形式的建筑一样，他这一见解对晶体内部结构的探讨起到了启蒙的作用。据此提出了晶体具有对称性的推理，晶体的对称不但表现在晶体的外貌，而且在物理性能方面也有反映。

1805年德国学者魏斯（Christian Samuel Weiss）就以实验证实了晶体中存在着不同的对称轴，于1815年提出了晶体分类，建议将晶体分为6个晶系（等轴晶系、四方晶系、六方晶系、斜方晶系、单斜系、三斜晶系），于1818年他又提出了一种标识晶体空间位置的方法，被称为魏氏符号，并发现了晶带定律。

19世纪初，结晶学得到了迅速发展，这是由于解析几何的发展应用于结晶学领域并且与大量晶体面角的精确测定密切相关。1880年德国学者米勒（William Hallowes Miller，1801～1880）率先把解析几何应用到结晶学领域中，于1837年提出表示晶面空间位置的方法——米氏符号，一直沿用至今。

19世纪初叶，晶体构造的理论又在原有几何结晶学的基础上得到了进一步的发展。1858年布拉维（Bravais，1811～1863）用数学方法推导出晶体空间格子有14种，即称之为布拉维格子。1867年俄国学者加道林（AkceAь ВиAьгеAьмовйч ТадоAин，1828～1892）用数学方法推导出晶体外形对称形式有32种，虽然许多学者对自然界矿物结晶学研究积累了大量的实际科学资料，但这些研究大多局限于实际观察的描述与记载，对其形成机理的分析却较少，直到19世纪中叶以后，几何结晶学才进入分析阶段，理论的总结与科学的推理才得到应有的重视。

现代结晶学家俄国学者费多洛夫（E.C.федоров，1853～1919）在结晶学各个领域中都有卓越的贡献，在几何结晶学和晶体构造理论方面，他创立了平行面学说，推导出晶体构造对称230个空间群（1889），并发现了结晶学极限定律，1889年费多洛夫发明了双圈反射测角仪，极大地简化了晶体测角工作，为研究晶体光学性能又发明了费多洛夫旋转台，在他的晚年又完成了一部巨著《结晶学》，这是一部晶体鉴定表。

19世纪末，有关晶体构造的理论准备逐渐成熟，格子构造理论已为许多知名学者所承认，但仍缺乏足够的实验依据，该项工作于1912年由德国学者劳埃（M.von Laue）用实验所证实，他用X射线通过晶体后发现的绕射现象，证实了晶体确实具有规则的格子构造，可以说1912年是结晶学发展划时代的一年。自此以后，物理学家与结晶学家对晶体几何结晶学开展了大量的研究，英国学者布拉格父子（W.H Bragg 和 W.L Bragg）、贝纳符（J.D.Bernal）、伍士特（W.A.Wooster）和原苏联学者日丹诺夫（T.C.Жданов）等相继采用X射线研究晶体的内部构造，俄国学者吴里弗（Теортив Викторович ВуAьф，1863～1925）和英国学者W.H布拉格及W.L.布拉格各自独立的推导出测定晶体构造中面网间距的公式，现称之为吴里弗-布拉格公式。

在研究晶体内部结构的基础上出现了结晶学新的分支，即结晶化学，随着晶体材料的发展，结晶化学越来越显示出它在科学与技术领域中的重要性，吴里弗、W.H布拉格W.C.布拉格、尼格里（P.Niggli）、勃林（L.Panling）、戈尔施密特（V.M.Gotdsmidt）以及费尔斯曼（A.E.ферсман，1883～1945）等对结晶化学的发展都做出了卓越的贡献。吴里弗对于晶体生长理论及晶体物理性能等方面进行了卓有成效的研究，在人工培育晶体方面进行了有实用价值的探讨。他设计了水溶液法生长晶体的恒温器，至今仍为人们所运用。原苏联学者舒布尼科夫（A.B.щубникв）不仅对晶体结晶学作了许多研究，而且对晶体对称性、晶体生长，结晶光学以及压电性方面都做出突出的贡献，舒布尼柯夫又是将晶体结晶学拓宽应用于工业技术上的先驱者，他创立了原苏联科学院结晶化学研究所，原苏联晶体化学家别洛夫（H.B.БеAов）对物质质点最紧密堆积原理做出精湛的研究成果，对离子晶体构造研究有启蒙的作用。出版了《离子晶体和金属相结构》一书是别洛夫的巨大贡献。

晶体形态学是一种极为严谨的精细科学，在理论上，它是以物理学、化学、数学等为基础的，所以结晶化学的发展从17世纪中期到19世纪末方显得日臻成熟，当时研究的对象是天然矿物晶体，直至19世纪末期对晶体形态的研究虽然能够做到由表及里，由宏观至微观的观察，但仍只限于对晶体静止形态的描述，对于晶体各个面族显露大小差异的原因和同一种晶体处于不同的生长条件下可以出现千姿百态的结晶形态现象，还是处于只知其然、不知其所以然的阶段，晶体形态的变化是涉及到生长物理化学问题，有关晶体生长物化条件的研究是从人工晶体问世之后才真正开始的。

19世纪中期，由于物理、化学等基础相关学科的发展及对晶体材料的需求，迫使人们开展人工生长晶体的研究，该项工作是由19世纪初期开始的，用熔焰法生长晶体始于1902年，水热法生长出现于1905年，提拉法始于1917年。1949年由英国法拉第学会主持首届晶体生长讨论会，这次会议奠定了晶体生长的理论基础，对晶体生长机理的探讨方面物理学家进行的比较多。他们提出了许多理论模型，对晶体生长机理研究起到了促进作用，所以已有的晶体生长理论模型大都属于物理模型。关于晶体生长理论中的物理和物理化学方面的研究领域已积累很多资料，而结晶学和结晶化学方面的资料则相形见绌了。晶体生长是很复杂的，除了物理学问题之外，还涉及到化学、结晶化学和结晶学等方面。晶体生长概括起来可以分为4个阶段，即溶质溶解→生长基元形成→生长基元往界面上叠合→晶体形成。溶质溶解主要属于物理化学范畴，生长基元形成和已形成的基元输运至界面上叠合结晶，晶体形成主要是属于结晶学和结晶化学范畴。生长基元形成和生长基元往界面上叠合都是一些微观反应过程，很难直接观察，因此现阶段对晶体生长机理的研究大都是根据已经生长出晶体的结晶形态进行研究和推理所提出的。对于晶体各个面族生长速率的差异及晶体结晶形态的变化与晶体生长物理化学条件之间的关系等，也多偏重于表面现象的描述，对其生长习性机理研究甚少。迄今为止，有关晶体生长的理论尚不能很好地指导科学实验。因此，作者认为必须加强对晶体生长过程中结晶学和结晶化学问题的深入探讨，研究溶液或熔体的结构以及生长基元的结构形式与其维度变化及生长物理化学条件之间的关系，研究生长基元稳定性和基元往界面上叠合时的稳定能，研究生长基元维度不同时往各族晶面上叠合时生长速度的差异对晶体形态变化的影响等，故研究晶体生长机理时除了注意晶体结构、对称性等内因之外，对其生长物理化学条件所造成的外因应给予足

够的重视，对晶体结晶形态、与晶体生长过程中的微观反应机理进行由表及里的联系，是探索晶体生长机理值得重视的一个途径。

1 晶体格子构造

晶体具有格子构造，格子是晶体的基本结构基元，每种晶体都具有自己固定的格子，格子构造决定了晶体的形态、对称要素和面角关系。因此，可以通过格子理论来研究晶体结构和结晶学特征。晶体的几何特征是由格子结构固有的规律组合而成的。由格子组成的面为晶面，晶面相交的线为晶棱，晶棱相交的点为顶角。晶体的结晶形态是晶体格子构造在形态上的反应。所以晶面、晶棱和顶角，其数目和分布都遵循着固定的规律。这称之为晶体的自限性，晶面、晶棱和顶角之间的关系式可写成：

$$\text{晶面数}(f_1) + \text{顶角数}(h) = \text{晶棱数} + 2$$

布拉维曾于1855年用数学的方法推导出晶体中存在的14种空间格子。空间格子有3个坐标轴，晶轴 a，b，c 可以是相等的，但大多数情况下是不等的，而且3个轴之间的夹角（α，β，γ）可以是直角或不是直角，根据晶轴 a，b，c 的长短比例和 α，β，γ 夹角关系的不同，在七大晶系中有14种格子类型，见图6.1-1。该14种格子的晶胞形状以及结点分布都是不相同的，对于同一种格子晶胞的选择也可以不同，布拉维规定出了空间格子划分晶胞有如下四条原则。

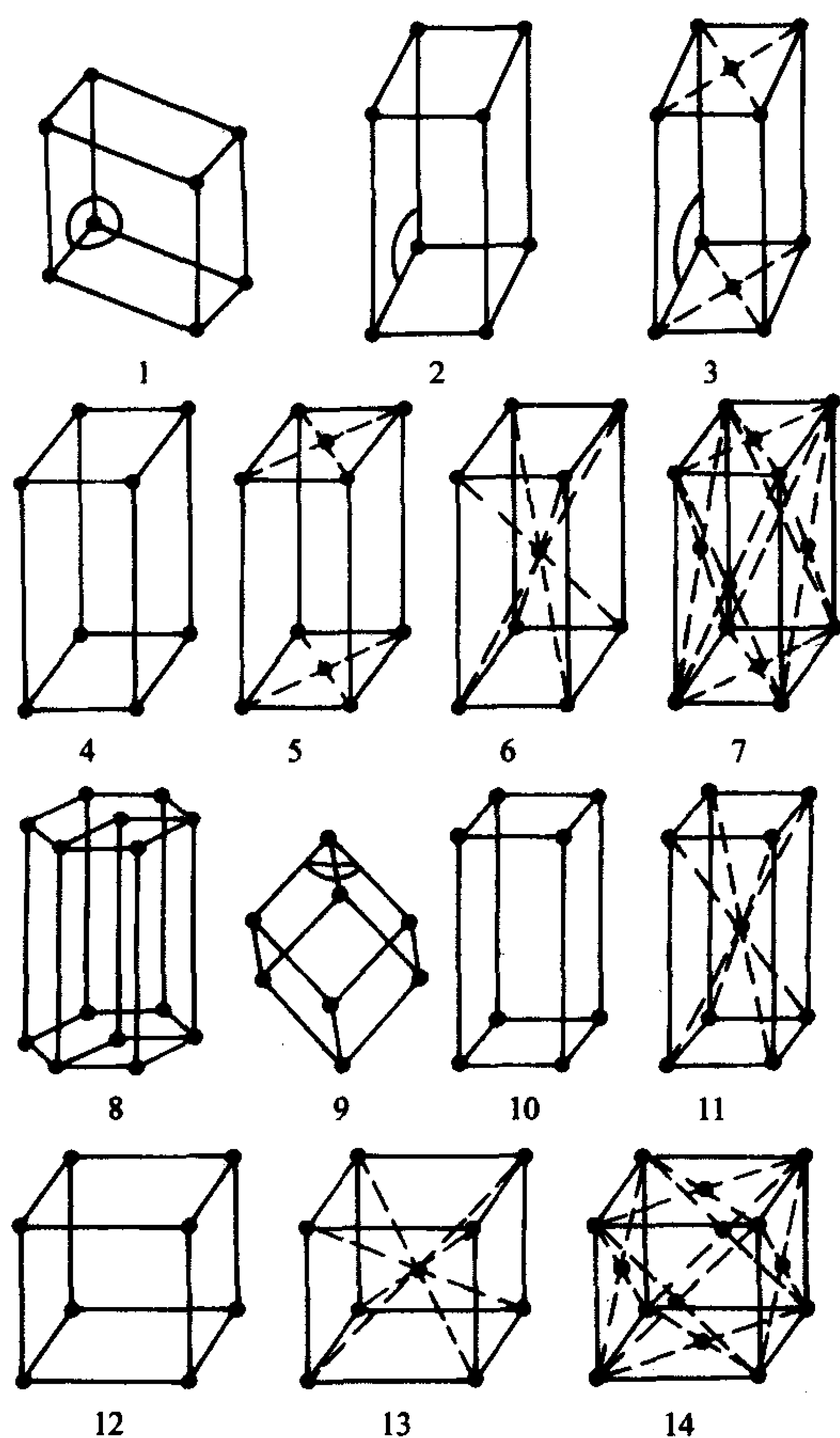


图6.1-1 14种空间格子

1—三斜晶系；2，3—单斜晶系；4~7—斜方晶系；8—六方晶系；9—三方晶系；10，11—四方晶系；12~14—等轴晶系

1）所选择的平行六面体应将整个空间格子的对称性包括在内。

2）平行六面体相等时棱和角的数目应该是最多的。

3）当平行六面体的棱之间存在着直角时，直角的数目应力求最多。

4）在遵守上述的三个条件的情况下，平行六面体的体积最小。

单个晶胞是由棱长 a，b，c 以及3个棱夹角 α，β，γ 所固定。晶轴是根据空间格子来确定的。晶轴与格子的行列平行，因此在选择晶胞时，将其棱平行于晶轴的行列，而棱长等于各项行列的结点间距。故晶胞的形状与各晶系的晶格常数一致。

2 晶体的对称

2.1 晶体的几何形态与对称

晶体的对称是晶体几何结晶学的一个重要规律，同时也显示出晶体的形态习性特征。动物和植物的对称也体现出形态习性特征。例如：花冠、树叶的对称是为了能够充分的接受太阳光照射，动物的双角和蝴蝶两翅的对称为的是能够更好地保持飞翔平衡，动植物的对称是为了适应自然环境，由于经过长期的演化及自然的淘汰，证明了对称是最容易保持稳定平衡的，是可以保持最佳存在状态的，故研究动植物的对称发育及演变则有助于对自然界环境变迁及进化的了解，动植物有时为了适应自然环境的要求，在其形态上表现出对称，而其内部的组织结构则并不对称。晶体是无生命中的典型代表，它与生物截然不同，它不仅具有规则的几何形状，而且明显地显示出对称的特征，其内部结构上严格遵守对称规律，晶体的对称不仅包括晶体的几何对称，而且也包含着实际的物理意义。晶体的物理性质（力学、电学、光学、磁学、热学等）中不但存在着晶体的各向异性，而且还包括晶体的对称性。这是因为晶体是由格子组成的。格子在三维空间重复堆积，有序排列，就必然会显示出晶体的对称分布。当然，晶体的对称也明显地受格子构造所制约，故不能像植物和建筑那样五花八门任意表现，如梅花五瓣、宝塔八角等。晶体的对称是有限的，有规律可寻的，它严格地遵守晶体的对称定律。根据晶体的对称规律来选择籽晶取向，就可以获得理想的不同结晶形态。但是在实际晶体生长过程中，影响晶体结晶形态的因素是很多的，如溶液的过饱和度、温度、压力以及溶液流动的方向等对晶体的结晶形态都会有直接的影响，但是人们可以根据晶体的对称要素来分析，实现人工调控晶面的发育，以便获得理想的结晶外形。当 C 轴提拉铌酸锂（$LiNbO_3$）晶体时，由于晶体的对称型为 $L^3 3L^2$，晶体的外形常呈棒状，从晶体生长脊分布，则可以根据对称要素绘制出理想的结晶形态，故研究晶体的对称要素不仅有助于对结晶形态的了解，而且可以更深入地了解晶体的内部结构，这对研究晶体的生长习性是非常重要的。晶体的对称可以分为对称轴（L）和对称面（P）和对称心（C），它们是观察晶体对称重复规律的辅助几何图像。

2.2 对称点群

1）点群　晶体结晶形态的对称要素为点群的对称要素。其中，包括对称中心、对称面、旋转轴、逆转反伸轴等，这些对称要素需要一定的对称操作方能完成，在进行操作时，必须保持晶体中的一个点固定不动，这些操作的组合称为点群，按照对称操作可以推导出32种晶体学点群，用点群来描述晶体几何外形的对称性，晶体字中常称点群为晶类或称为对称类型、点群的国际符号（HM符号）对称轴以轴次表示，旋转反伸轴用轴次数目来表示，但是在数字上加上"—"号，对称面以m表示，当镜面垂直4次对称轴时可写4/m，镜面包含（平行）4次对称轴时则写成对4 mm。晶体的几何外形虽然多种多样，就其对称而言都包括在32种点群之内。任何一种晶体的几何外形其对称性必然属于32种

点群中的一种，晶体的32个点群及劳埃群列于表6.1-1，表中的点群符号为圣佛利斯（A.M.SchÖenflies）符号，可以根据符号来判定所属的晶系，T与O属于立方晶系。符号右下角标出的数字如3、4或6则表示出该晶类型属于三方、四方或六方。但是 C_{3h}（$=\bar{6}$）和 D_{3h} 晶类则例外，它们不是属于三方晶系而是属于六方。符号右下角数字标示为1，2或者根本没有标出数字的晶类，则是属于低级晶系，斜方、单斜和三斜晶系，但 D_{2d} 例外，它是属于正方晶系，见表6.1-1。

2）空间群　晶体结构可以视为一种无限的点阵图像，晶体微观结构的对称要素组合：包括点对称操作，平移对称操作，而且对称要素的分布，不局限于晶格原点上。晶体结构的对称元素相互组合的结果或对称操作空间对称要素组合称之为空间群。空间群共有230个。任何一个空间群必定要包括一个平移群，因此构成空间群的所有对称要素都是按照周期重复的规律无限的配置在整个空间点阵图像中，晶体结构的对称性，决定于它的空间群。

空间群是对称操作和平移对称操作的对称要素全部可能的组合。点群反映的是晶体外形上的对称关系，而空间群则可以表示出晶体结构内部原子及离子间的对称关系。

空间群符号中只是把原始的对称要素表示出来，而将所推导出来的其他对称要素均省略掉。空间群的符号有两种表示方法，一种是国际符号（HM），另一种为圣佛利斯符号，国际符号中第一部分为空间格子类型符号，P.C（A.B）.I.F。后一部分与该空间群所属的点群国际符号基本相同，只是在相对位置上换上一个内部对称要素符号。例如：点群 C_{2h}—2/m，考虑到格子类型及其相应的内部对称要素，则有：

C_{2h}^1—P_2/m　　C_{2h}^2—P_{21}/m　　C_{2h}^3—C_2/m

C_{2h}^4—P_2/m　　C_{2h}^5—P_{21}/c　　C_{2h}^6—C_2/c

这样就可以有6个空间群，它们圣佛利斯符号是在其所属的点群右上角，加上一个数字编号（1~6），230个空间群列于表6.1-2。

表6.1-1　32个点群及其劳埃群

晶系	点群圣佛利斯符号	点群国际符号	轴向对称要素方向和数目（圆括号内数字代表该对称要素的数目）			劳埃群
三斜	C_1 C_i	1 $\bar{1}$				$\bar{1}$
单斜	C_2 C_s C_{2h}	2 m 2/m				2/m
正交	D_2 D_{2v} D_{2h}	222 mm^2 mmm				mmm
			c	a	[110]	
四方	C_4 S_4 C_{4h}	4 $\bar{4}$ 4/m	4 $\bar{4}$ $\frac{4}{m}$			4/m
四方	D_4 C_{4v} D_{2d} D_{4h}	422 4 mm $\bar{4}2$ m 4/mmm	4 4 $\bar{4}$ $\frac{4}{m}$	2 (2) m (2) 2 (2) $\frac{2}{m}$ (2)	2 (2) m (2) m (2) $\frac{2}{m}$ (2)	4/mmm
			c			
三方	C_3 C_{3i}	3 $\bar{3}$	3 $\bar{3}$			$\bar{3}$
三方	D_3 C_{3v} D_{3d}	32 3m $\bar{3}$m	3 3 $\bar{3}$	2 (2) m (3) $\frac{2}{m}$ (3)		$\bar{3}$m
			c	a	[210]	
六方	C_6 C_{3h} C_{6h}	6 $\bar{6}$ 6/m	6 $\bar{6}$ $\frac{6}{m}$			6/m
六方	D_6 C_{6v} D_{3h} D_{6h}	622 6mm $\bar{6}$m2 6/mmm	6 6 $\bar{6}$ $\frac{6}{m}$	2 (3) m (3) m (3) $\frac{2}{m}$ (3)	2 (3) m (3) 2 (3) $\frac{2}{m}$ (3)	6/mmm

续表 6.1-1

晶系	点群圣佛利斯符号	点群国际符号	轴向对称要素方向和数目（圆括号内数字代表该对称要素的数目）			劳埃群
			c	[111]	[110]	
立方	*T* T_h	23 $m\bar{3}$	2 (3) $\frac{2}{m}$ (3)	3 (4) $\bar{3}$ (4)		$m\bar{3}$
	O T_d O_h	432 $\bar{4}3m$ $m\bar{3}m$	4 (3) $\bar{4}3$ (3) $\frac{4}{m}$ (3)	3 (4) 3 (4) $\bar{3}$ (4)	2 (6) m (6) $\frac{2}{m}$ (6)	$m\bar{3}m$

表 6.1-2　230 个空间群

晶系	点群		空间群						
	Schfl	HM							
三斜	C_1 C_i	1 $\bar{1}$ *	P_1 $P_{\bar{1}}$						
单斜	$C_2^{(1-3)}$	2	P^2	$P2_1$	C_2				
	$C_s^{(1-4)}$	m	P_m	P_c	C_m	Cc			
	$C_{2h}^{(1-6)}$	2/m※	$P_{2/m}$	$P2_{1/m}$	$C2_m$	P2/c	$P2_1/c$	C2/c	
正交	$D_2^{(1-9)}$	222	P222 I222	$P222_1$ $I2_12_12_1$	$P2_12_12$	$P2_12_12_1$	$C222_1$	C222	F_{222}
	$C_{2v}^{(1-22)}$	mm2	Pmm_2 Pba_2 abm_2 Ima_2	$Pmc2_1$ $Pna2_1$ Ama2	$P_{cc}{}^2$ $P_{nn}{}^2$ Aba2	Pma2 $C_{mm}{}^2$ $F_{mm}{}^2$	$Pca2_1$ $Cmc2_1$ Fdd2	Pnc2 Ccc2 Imm2	$Pmn2_1$ Amm2 Iba2
	$D_{2h}^{(1-28)}$	mmm*	P_{mmm} Pcca Pbca C_{cca}	Pnnn Pbam Pnma Fmmm	P_{ccm} P_{ccn} C_{mcm} F_{ddd}	P_{ban} P_{bcm} C_{mca} I_{mmm}	P_{mma} P_{nnm} C_{mmm} I_{bam}	P_{nna} P_{mmm} C_{ccm} I_{bca}	P_{mna} P_{bcn} C_{mma} I_{mma}
四方	$C_4^{(1-6)}$	4	P4	$P4_1$	$P4_2$	$P4_3$	I4	$I4_1$	
	$S_4^{(1-2)}$	$\bar{4}$	$P\bar{4}$	$I\bar{4}$					
	$C_{4h}^{(1-6)}$	4/m*	P4/m	$P4_2/m$	P4/n	$P4_2/n$	I4/m	$I4_{1/a}$	
	$D_4^{(1-10)}$	422	P422 $P4_32_12$	$P42_12$ I422	$P4_122$ $I4_122$	$P4_12_12$	$P4_222$	$P4_22_12$	$P4_322$
	$C_{4v}^{(1-12)}$	4mm	P4mm $P4_2bc$	P4bm I4mm	$P4_2cm$ I4cm	$P4_2nm$ $I4_1md$	P4cc $I4_1cd$	P4nc	$P4_2mc$
	$D_{2d}^{(1-12)}$	$\bar{4}2m$	$P\bar{4}2m$	$P\bar{4}2c$	$P\bar{4}2_1m$	$P\bar{4}2_1c$	$P\bar{4}m2$	$P\bar{4}c2$	$P\bar{4}b2$
	$C_{4h}^{(1-20)}$	4/mmm*	$P\bar{4}n2$ P4/mmm P4/ncc $P4_2/nmc$	$I\bar{4}m2$ P4/mcc $P4_2/mmc$ $P4_2/ncm$	$I\bar{4}c2$ P4/nbm $P4_2/mcm$ I4/mmm	$I\bar{4}2m$ P4/nnc $P4_2/nbc$ I4/mcm	$I\bar{4}2d$ P4/mbm $P4_2/nnm$ $I4_1/amd$	P4/mnc $P4_2/mbc$ $I4_1/acd$	P4/nmm $P4_2/mnm$
三方	$C_3^{(1-4)}$	3	P3	$P3_1$	$P3_2$	R3			
	$C_{3i}^{(1-2)}$	$\bar{3}$ *	$P\bar{3}$	$R\bar{3}$					
	$D_3^{(1-7)}$	32	P312	P321	$P3_112$	$P3_121$	$P3_221$	$P3_221$	R32
	$C_{3v}^{(1-6)}$	3m	P3m1	P31m	P3c1	P31c	R3m	R3c	
	$D_{3d}^{(1-6)}$	$\bar{3}m$ *	$P\bar{3}1m$	$P\bar{3}1c$	$P\bar{3}m1$	$P\bar{3}c1$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}c$	

续表 6.1-2

晶系	点群		空间群							
	Schfl	HM								
六方	$C_6^{(1\sim6)}$	6	$P6$	$P6_1$	$P6_5$	$P6_2$	$P6_4$	$P6_3$	
	$C_{3h}^{(1)}$	$\bar{6}$	$P\bar{6}$						
	$D_{6h}^{(1\sim2)}$	$6/m^*$	$P6/m$	$P6_3/m$					
	$D_6^{(1\sim6)}$	622	$P622$	$P6_122$	$P6_522$	$P6_222$	$P6_422$	$P6_322$	
	$C_6v^{(1\sim4)}$	6mm	$P6mm$	$P6cc$	$P6_3cm$	$P6_3mc$			
	$D_{3h}^{(1\sim4)}$	$\bar{6}m2$	$P\bar{6}m2$	$P\bar{6}c2$	$P\bar{6}2m$	$P\bar{6}2c$			
	$D_{6h}^{(1\sim4)}$	$6/mmm^*$	$P6/mmm$	$P6/mcc$	$P6_3/mcm$	$P6_3/mmc$			
立方	$T^{(1\sim5)}$	23	$P23$	$F23$	$I23$	$P2_13$	$I2_13$		
	$T_h^{(1\sim7)}$	$m\bar{3}$※	$Pm3$	$Pn3$	$Fm3$	$Fd3$	$Im3$	$Pa3$	$Ia3$
	$O^{(1\sim8)}$	432	$P432$ $I4_132$	$P4_232$	$F432$	$F4_132$	$I432$	$P4_332$	$P4_132$
	$T_d^{(1\sim6)}$	$\bar{4}3m$	$P\bar{4}3m$	$F\bar{4}3m$	$I\bar{4}3m$	$P\bar{4}3n$	$F\bar{4}3c$	$I\bar{4}3d$	
	$O_h^{(1\sim10)}$	$m\bar{3}m$※	$Pm\bar{3}m$ $Fd\bar{3}c$	$Pm\bar{3}n$ $Im\bar{3}m$	$Pm\bar{3}n$ $Id\bar{3}d$	$Pn\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}c$	$Fd\bar{3}m$

注：schfl 为圣佛利斯符号，HM 为国际符号，※为有心群（对应的空间群亦为有心）。

3　晶格结构与结晶形态

根据晶体中的化学键把晶体划分为四种晶格类型：金属晶格、离子晶格、原子晶格和分子晶格。格子构造是晶体结晶形态的骨架，而生长时的物理、化学条件对晶体的结晶形态的影响也是十分明显的。本章着重讨论在理想状态下，晶体的格子构造与晶体结晶形态之间的关系。

3.1　金属晶格与结晶的形态

在金属晶格中，一般认为阳离子（失去外层电子的原子）是构造的基本单位，这些电子云属整个晶体所有，金属晶体的构造大多数比较简单，常呈立方和六方紧密堆积，根据结构型的不同可以分为三种类型。

1）立方紧密堆积　属立方面心结构，见图 6.1-2 每个原子周围有 12 个原子，三次对称轴方向原子堆积成三角形，见图 6.1-3，属于这类结构的晶体有 Cu，Ag，Au，Pt，Rn 和 Ir 等。

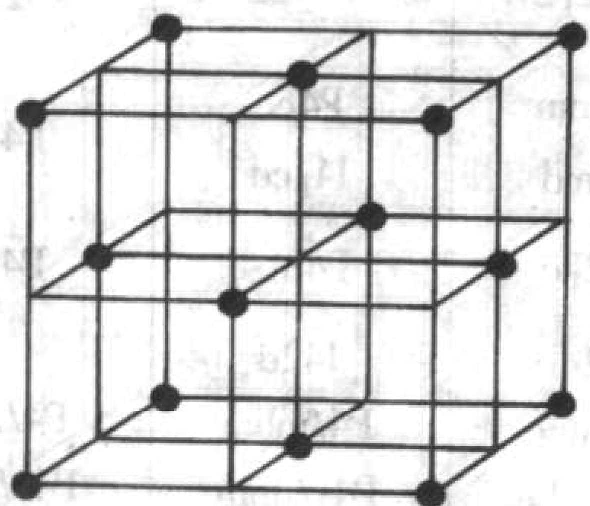


图 6.1-2　金属面心结构

2）六方紧密堆积　见图 6.1-4，属于这类的晶体有 Zn，Mg，Ca，Be 等，在六次对称轴方向的原子堆积顺序为 ABC，ABC，…，见图 6.1-5，另外，还有一种堆积顺序是在六次对称轴方向，原子层为 AB，AB，…，见图 6.1-6。

金属晶体结晶形态比较简单，经常显露的面族有立方体、八面体和菱形十二面体，或者是由这些单形组成的聚形。例如，铜（Cu）单晶属于立方面心结构，晶体的单形为立方体、八面体和菱形十二面体或者是由这些单形组成的聚

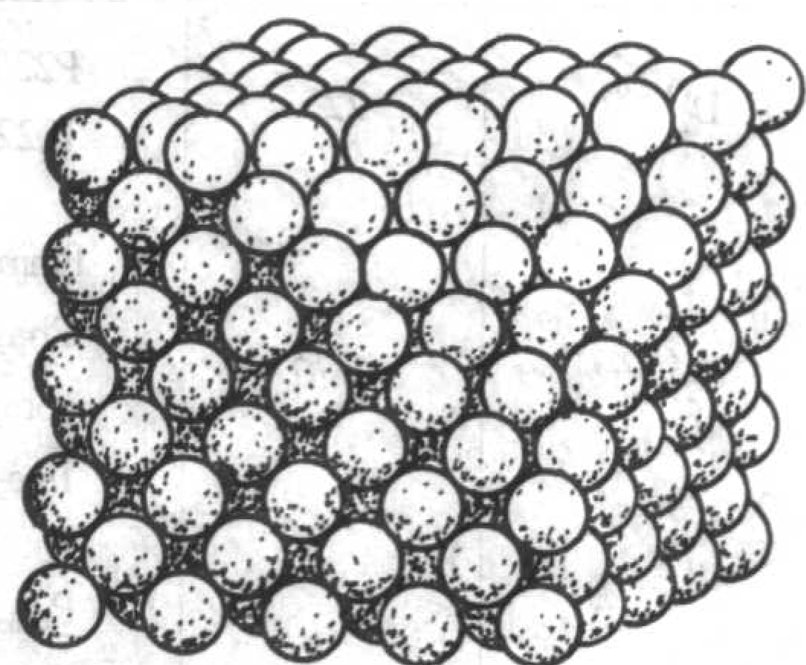


图 6.1-3　等轴面心格子，(111) 最紧密堆积

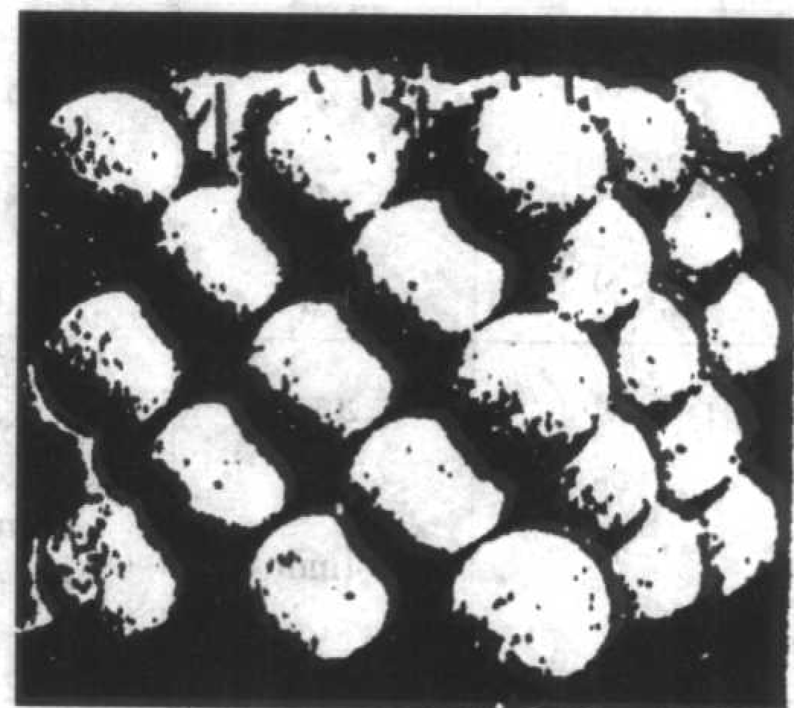


图 6.1-4　六方紧密堆积

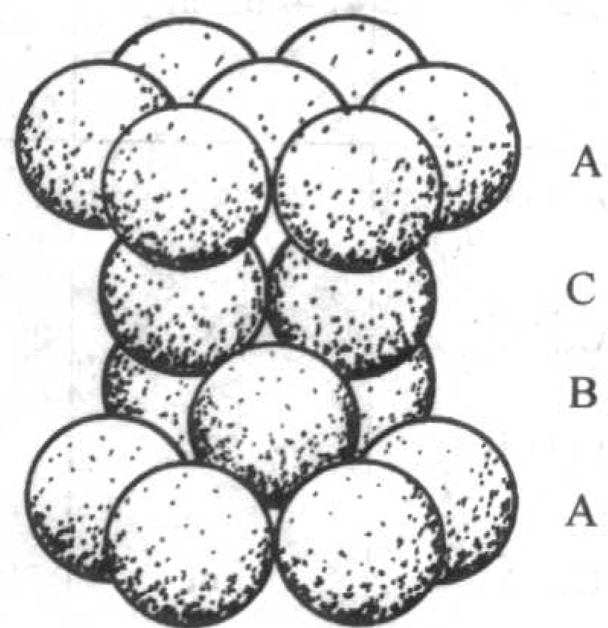


图 6.1-5　原子在六次对称轴堆积为 ABC，ABC，…

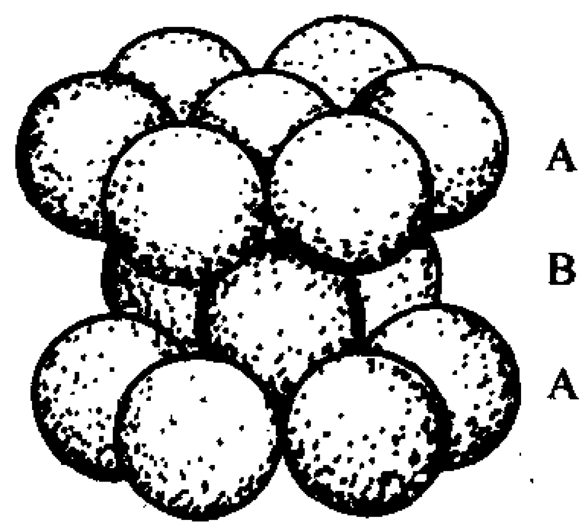
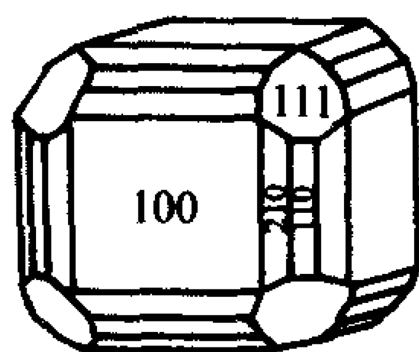
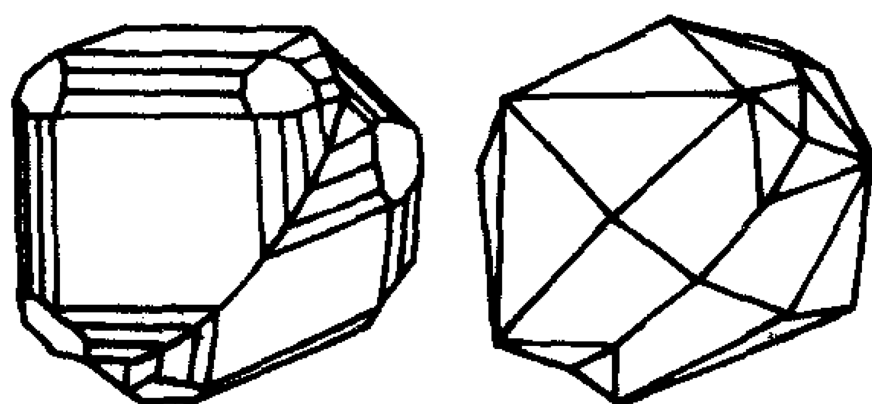


图 6.1-6　原子在六次对称轴堆积为 AB，AB，…

形，见图 6.1-7 这些单形的显露与格子构造密切相关。立方面心晶格中立方体 {100} 是其基本的结晶形状，而八面体 {111} 族晶面则是立方面心结构中密度较大的网面，菱形十二面体 {110} 族晶面是沿着立方面心格子对角线方向面网密度较高的显露晶面。



(a) 结晶形态



(b) 双晶

图 6.1-7　自然铜结晶形态与双晶

3.2　离子晶格与结晶形态

离子晶格其质点为离子，典型的离子晶体为氯化钠 (NaCl)，氯离子 (Cl^-) 与钠离子 (Na^+) 的分布见图 6.1-8。阴离子半径远远大于阳离子半径，所以可以认为紧密堆积的几何形状主要取决于阴离子的半径。因此，在离子晶格中可以视为阴离子的最紧密堆积，阳离子可以看成是充填于空隙之中，阴阳离子间距则取决于两者半径之和，为了使格子构造具有最好的位能。

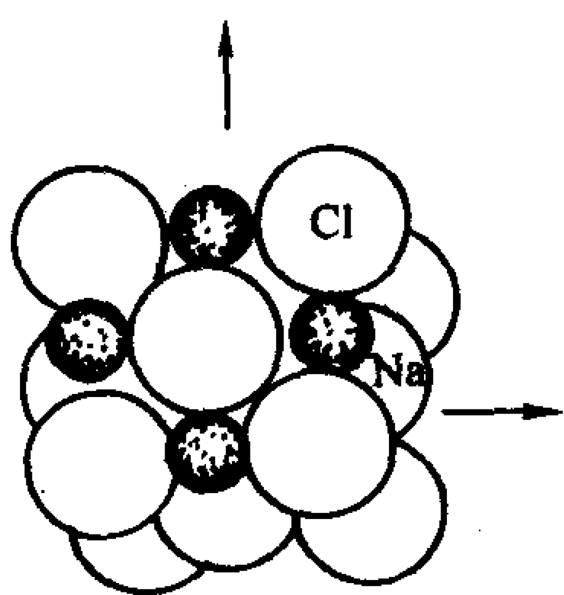


图 6.1-8　NaCl 晶体结构

NaCl 晶体中的 Na^+，Cl^- 的离子半径比为 6 配位，晶体的基本结构基元为 $NaCl_6$ 八面体，从八面体在晶体中的结晶方位来分析，八面体的顶角为 Cl^-，在 {100} 面显露，八面体的面与晶体中八面体 0 {111} 相平行，见图 6.1-9，NaCl 晶体腐蚀像中也显示了晶体结构的特征。在 {100} 面腐蚀为四方形，在 {111} 面则显示三方锥，在 {110} 面为不等边的三角锥，它们是 $NaCl_6$ 八面体在该面的显露，见图 6.1-10 (a～c)。

3.3　原子晶格与结晶形态

原子晶格是指原子之间经共有电子对方式联结起来的

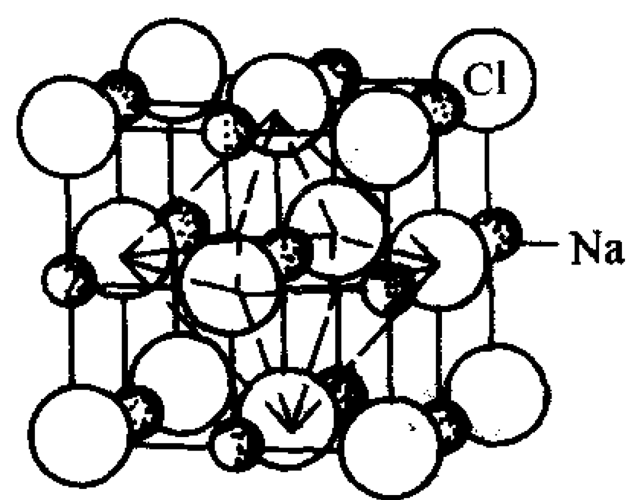


图 6.1-9　NaCl 晶体结构中 Na-Cl 八面体结晶方位

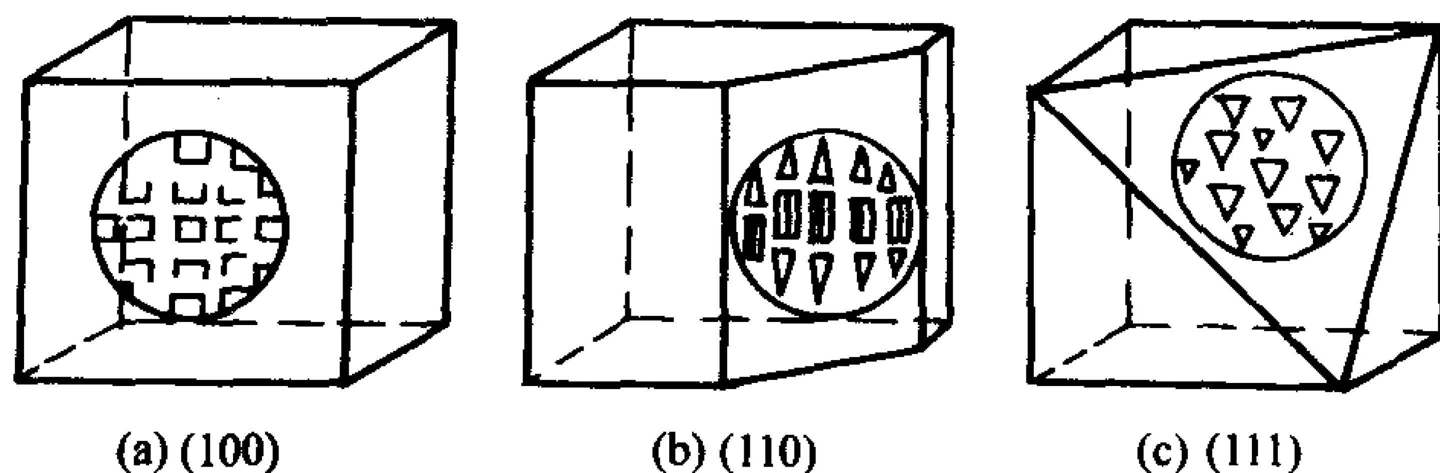


图 6.1-10　NaCl 晶体各个面族腐蚀像

(共价键)。例如金刚石中每个碳原子层有 4 个电子与周围的一个碳原子共用一个电子对则形成稳定的 8 电子层。共价键与离子键的不同之点在于，对一个原子来讲，组成共价键电子的数目是有限的。因为在每个原子的周围和它相接触的电子数目是有限的，这称之为共价键的饱和性。共价键是以共有电子对的方式来实现的，原子电子层的分布对其相邻原子的分布方向起着决定性的影响作用。故共价键与金属和离子键不同，它是在某一个方向上才显示出最大强度，该方向是原子外层电子分布密度较大的方向，只有在这个方向才能稳定联结，这就是共价键的方向性。金刚石中每个碳原子有 4 个共价键，构成四面体结构，四面体在晶体中的结晶方位与晶体的结晶形态密切相关，4 个四面体为 1 个晶胞，在单位晶胞中由 4 个碳四面体构成更大一级的四面体，四面体的面与八面体 0 {111} 面族平行。四面体的棱与晶轴 a 相交 45°，为立方体面上的对角线方向见图 6.1-11 与金刚石表面结构花纹的结晶方位是一致的，为金刚石常见的 a {100} 方向生长纹，它与碳四面体的结晶方位有关。

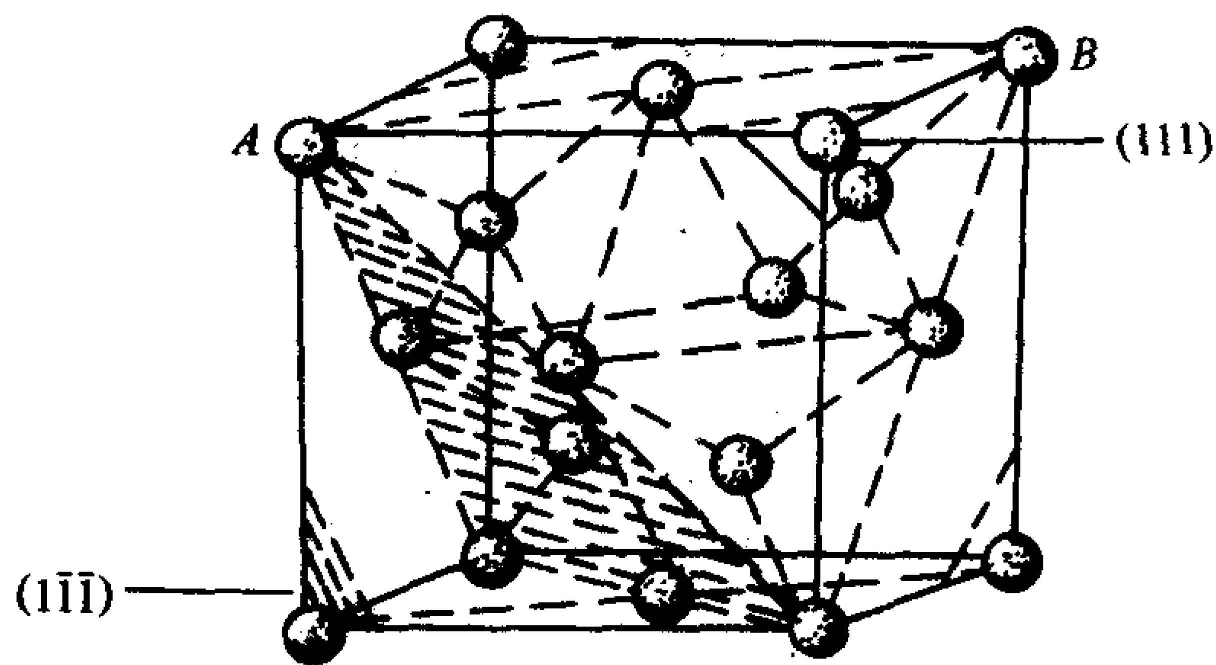


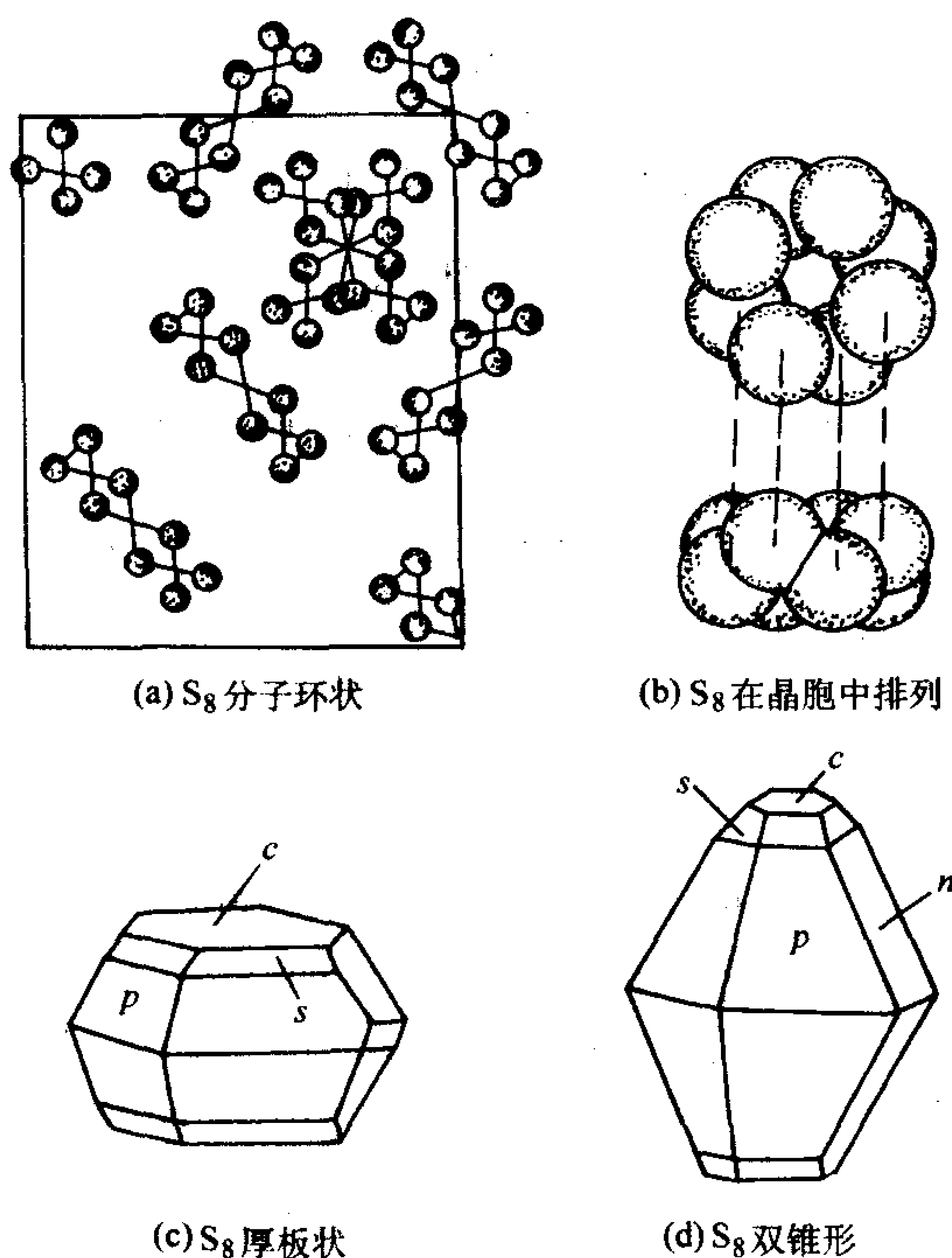
图 6.1-11　金刚石碳四面体结晶方位。碳四面体棱在 {001} 面显露为对角线 *AB*，碳四面体面在 {111} 面族显露

3.4　分子晶格与晶体形态

1) 无机分子斜方硫 (α-S) 和砷华 (As_2O_3) 是自然界中分子晶格的典型矿物，斜方硫是由个硫构成的环状分子排列成斜方格子，每单位晶胞包括 16 个分子，见图 6.1-12a，b。晶体的结晶形态为厚板状和斜方双锥，见图 6.1-12c，d。从晶体常见显露的面族可以看出，环状分子 S_8 与板面 c (001) 平行，S_8 分子在晶胞中排列与斜方双锥 {111} 面平行。砷华 (As_2O_3) 分子相当于金刚石中的碳原子在晶体中的分布，为等轴晶系立方面心格子，见图 6.1-13。

2) 有机分子晶体　有机分子晶体多属于分子晶格，分子形状有链状、层状和类球状等。

① L 精氨酸磷酸盐晶体 (LAP)，[$(H_2N)_2^+$ CNH $(CH_2)_3$



(a) S_8分子环状　(b) S_8在晶胞中排列

(c) S_8厚板状　(d) S_8双锥形

图 6.1-12　(a，b) 斜方硫晶体结构

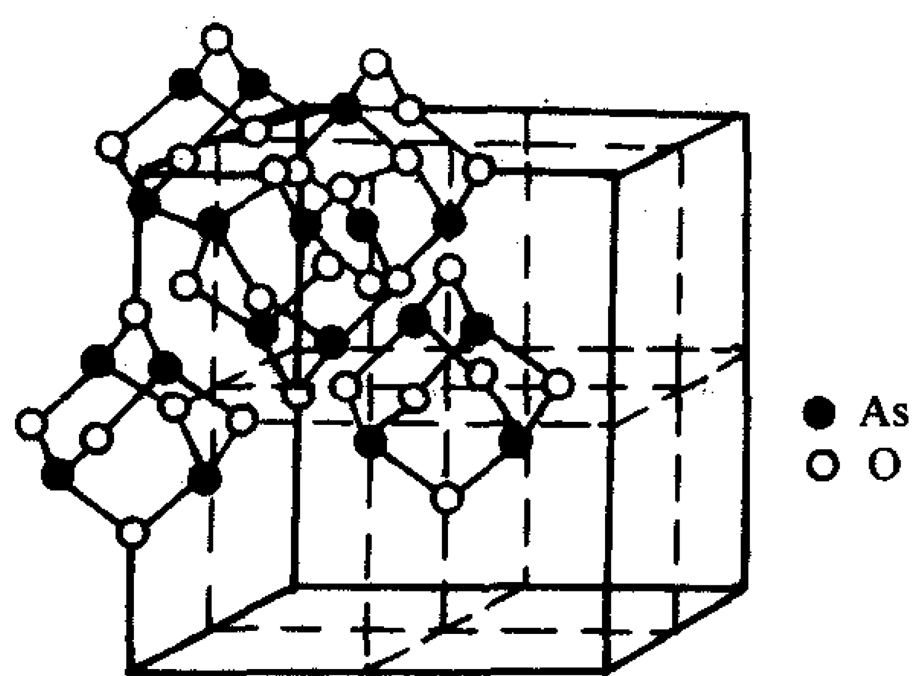
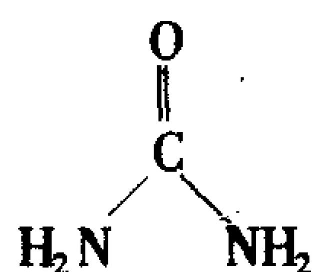


图 6.1-13　砷华分子在晶胞中的分布

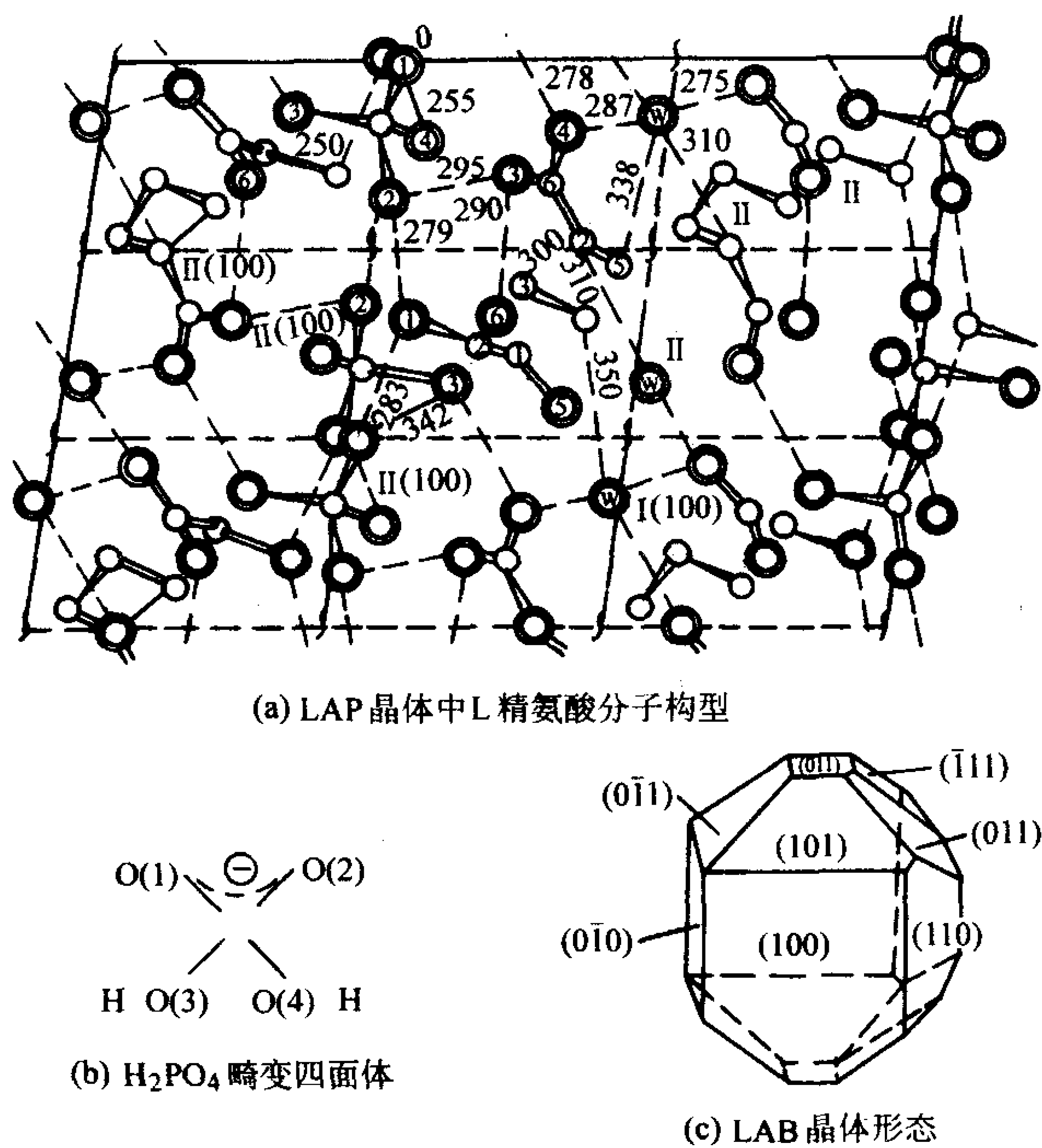
$CH(NH_3)^+ \cdot COO^-$，$H_2PO_4^- \cdot H_2O$]，是天然碱性氨基酸（L精氨酸分子）和无机酸（磷酸分子）组成的有机盐晶体，L精氨酸是一种线度较大的链状分子，见图6.1-14a，晶体中的磷酸根（$H_2PO_4^-$）为畸变的四面体，见图6.1-14b。晶体中磷酸（A）、L精氨酸（B）和结晶水（C）等基元均在b，c方向，按照ABC，BAB，CBA，……顺序排列［平行于（100）面呈层状排列］，故（100）面生长速率慢，显露面积大，经常显露。(100）与（001）面垂直，(001）面生长速率快，显露面积较小，很少显露，{010}为正极面生长方向，故{010}面族生长速率快，易消失，而负极面{0$\bar{1}$0}生长速率慢，显露面积亦大，见图6.1-14c。

② 尿素［$CO(NH_2)_2$］晶体的化学结构式为：



晶体形态见图6.1-15a。分子链沿c轴分布，分别与晶面{100}，和{010}平行，见图6.1-15b。{100}和{010}面族生长速率慢，显露面积亦较大，这是与分子链平行有关。C{001}面与分子链相垂直，故生长速率快，容易消失。

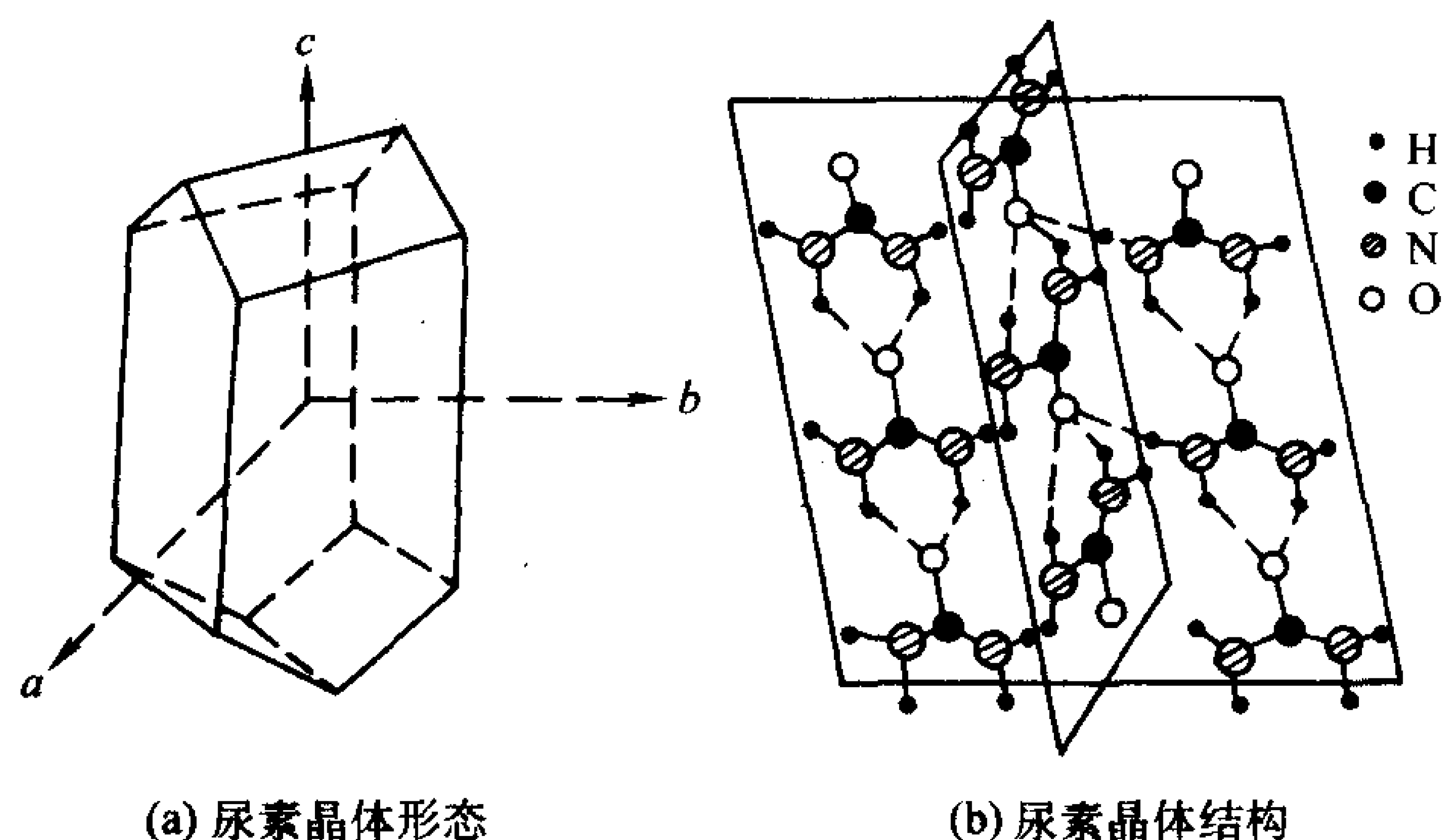
③ 类球状分子晶体，以C_{60}，C_{70}为代表，碳素多的晶体原子簇是一类由五元和六元碳环多形相互连接构成的封闭中



(a) LAP晶体中L精氨酸分子构型

(b) H_2PO_4畸变四面体　(c) LAB晶体形态

图 6.1-14　L精氨酸分子



(a) 尿素晶体形态　(b) 尿素晶体结构

图 6.1-15　尿素晶态

空球状或类球状分子的球状多面体，见图6.1-16。从金属晶格、离子晶格、原子晶格和分子晶格的结构特征与晶体形态的关系中可以看出，晶体形态与原子、离子和分子的结构形式与在晶体中的结晶方位有关，它们是晶体中基本结构基元，相互连接的取向性在晶体形态上得到反应，有关这方面的结晶化学问题，将在本章第6节进行详细讨论。

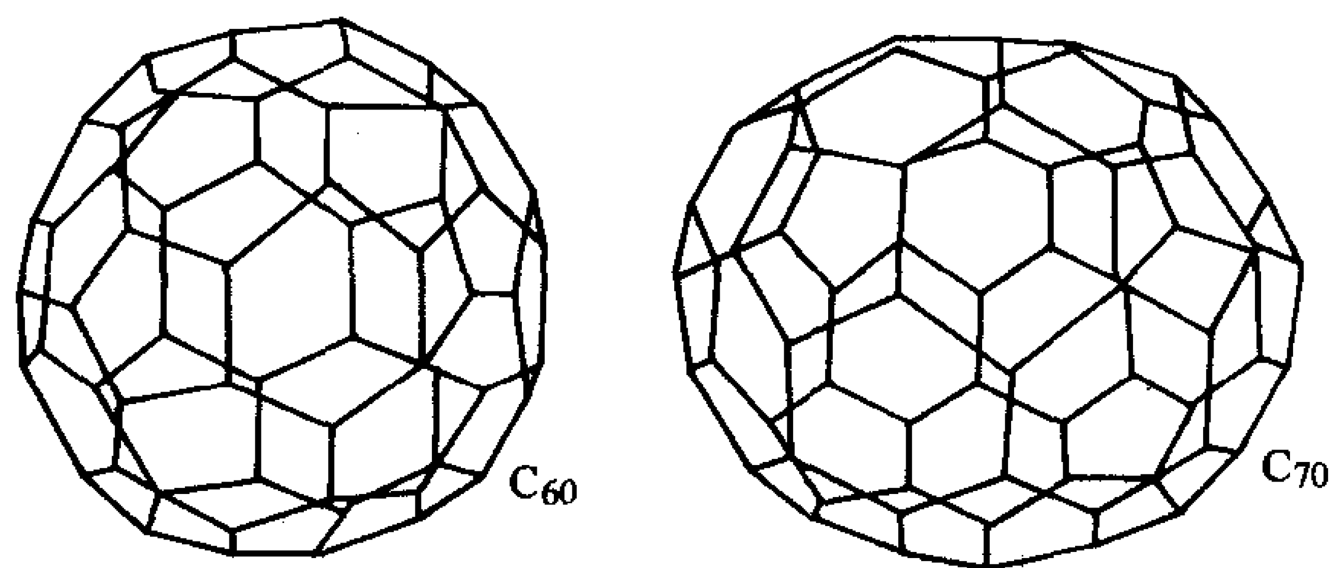


图 6.1-16　C_{60}球状多面体分子结构 C_{70}球状多面体分子结构

4　七个晶系晶体结晶形态与定向

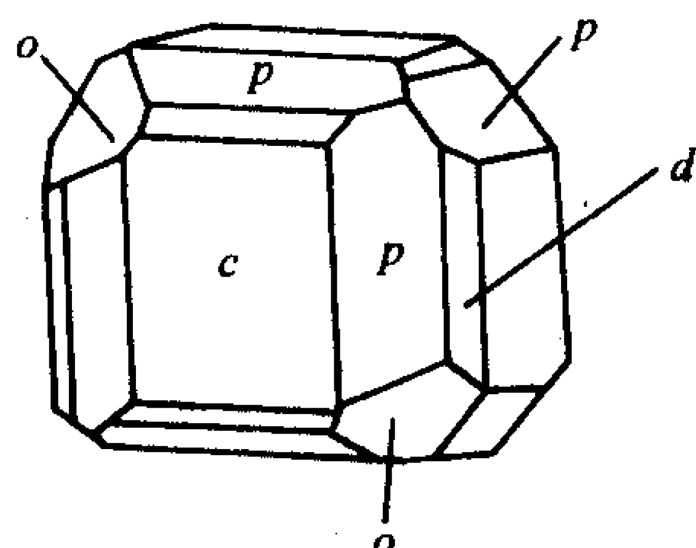
晶体的结晶形态是由单形所构成，单形是构成晶体几何形态的单元，晶体的结晶形态与内部结构有着由表及里的对应关系，故晶体的单形能够反馈出晶体的结构对称。不同晶系都都各自具有独特的单形，它能直观地反映出晶体结构和对称。

4.1　等轴晶系

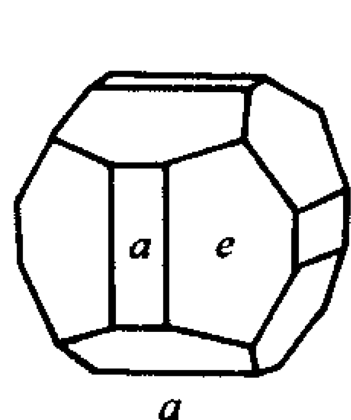
对称型 $3L^2 4L^3$ 显露单形立方体 *a* {100}，五角十二面体 *p* {201}，菱形十二面体 *d* {110} 和四面体 0 {0$\bar{1}$1}

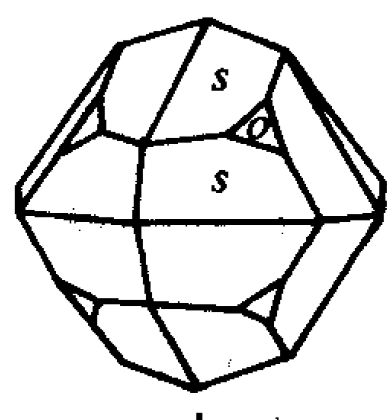
1）五角三四面体类　氯酸钠（$NaClO_3$），见图 6.1-17a。

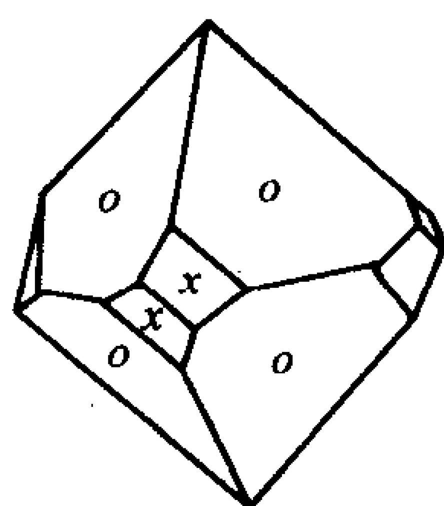
2）偏方复十二面体类　黄铁矿（FeS_2），对称型 $3L^2 4L_i^3 3PC$，见图 6.1-17b。单形显露：立方体 *a* {100}，八面体 *o* {111}，五角十二面体 *e* {210} 和偏方复十二面体 *s* {321}。



(a) 氯酸钠 ($NaClO_3$) 晶体形态







(b) 黄铁矿 (FeS_2)

图 6.1-17

3）六四面体类　闪锌矿（ZnS），对称型 $3L_4^2 4L^3 6P$，见图 6.1-18，单形显露：正负四面体 *o* {111} 和 *ω* {1$\bar{1}$1}，立方体 *a* {100}、菱形十二面体 *d* {110}，三角三四面体 *k* {311} 和 {2$\bar{1}$1}。

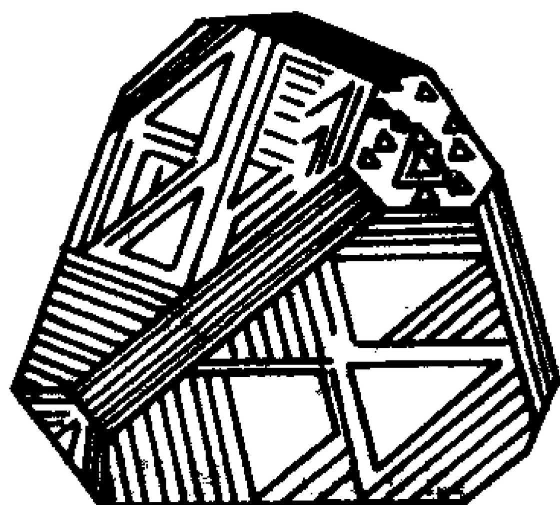


图 6.1-18　闪锌矿

4）五角三八面体类　赤铜矿（Cu_2O），对称型 $3L_4^2 4L^3 6P$，见图 6.1-19，单形显露：立方体 *a* {110}，八面体 *o* {111}，五角三八面体 *z* {468}。

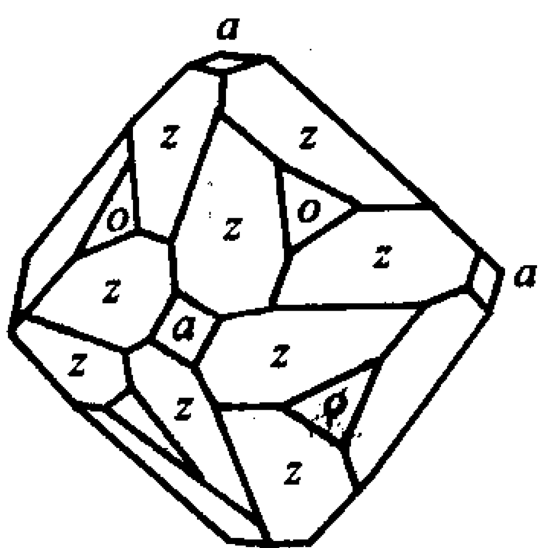
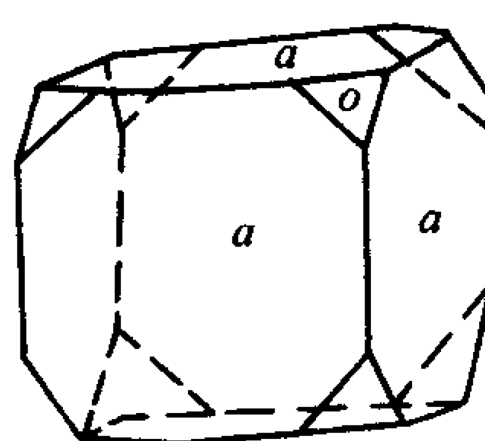
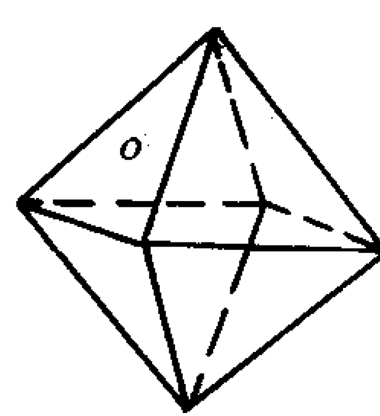


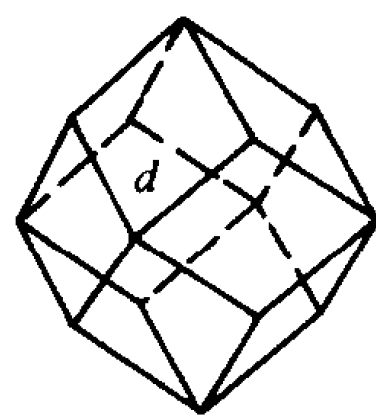
图 6.1-19　赤铜矿

5）六八面体类　方铅矿（PbS），对称型 $3L^4 4L^3 6L^2 9PC$，单型显露：立方体 *a* {100}，八面体 *o* {111}，见图 6.1-20(a)。磁铁矿（Fe_3O_4），显露单形为八面体 *o* {111}、菱形十二面体 *d* {110}，见图 6.1-20b。萤石（CaF_2），显露单形：立方体 *a* {100}，四六面体 *e* {210}，六八面体 *t* {421}，见图 6.1-20c。



(a) 方铅矿





(b) 磁铁矿

(c) 萤石

图 6.1-20　方铅矿

4.2　六方晶系

1）六方双锥类　磷酸氢二银（Ag_2HPO_4），对称型 L^3P，以 L^3 为 *c* 轴，垂直 *c* 轴彼此相交 120°的晶棱选作 a_1，a_2，a_3，见图 6.1-21，显露单形：三方柱 *m* {10$\bar{1}$0} 和 *μ* {01$\bar{1}$0}；三方双锥：*r* {10$\bar{1}$1}，*s* {0$\bar{2}$21} 和 *δ* {20$\bar{2}$1}。

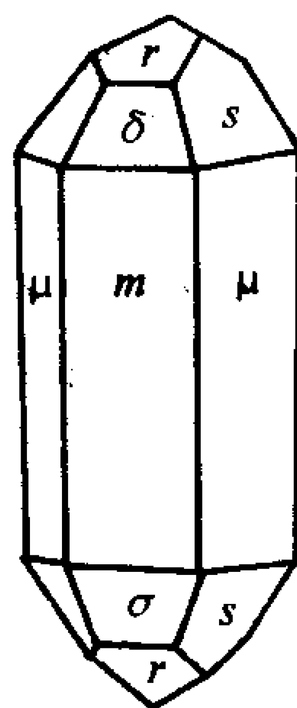


图 6.1-21　磷酸氢二银

2）复三方双锥类　硅酸钡钛矿（$BaTiSi_2O_9$），对称型 $L^3 3L^2 4P \cdot 3L^2$ 为 $a_1 \cdot a_2 \cdot a_3$，见图 6.1-22，显露单型为平行双面 *c* {0001}，三方柱 {10$\bar{1}$0} 和 *m* {01$\bar{1}$0}，三方双锥 *p* {10$\bar{1}$0}，*r* {01$\bar{1}$1}。

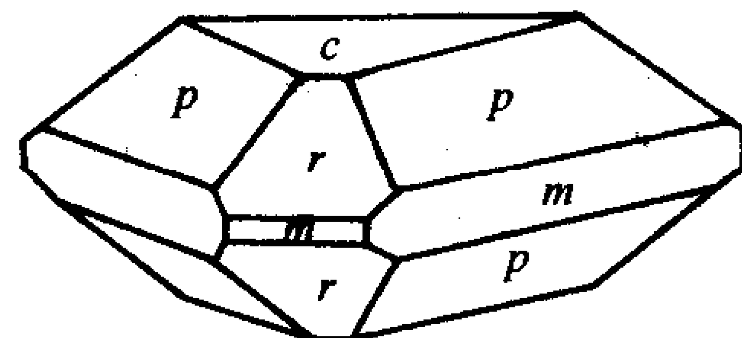


图 6.1-22　硅酸钡钛矿

3）六方单锥类　酒石酸锑锶 [Sr (SbO)$_2$ ($Ca_4H_4O_6$)$_2$]，对称型 L^6，*c* 轴为 L^6，与 L^6 垂直相交 120 度晶轴为 a_1，a_2，a_3，见图 6.1-23。单形显露：六方柱 *m* {10$\bar{1}$0}；六方单锥 *o* {10$\bar{1}$1}、*k* {20$\bar{2}$1}。

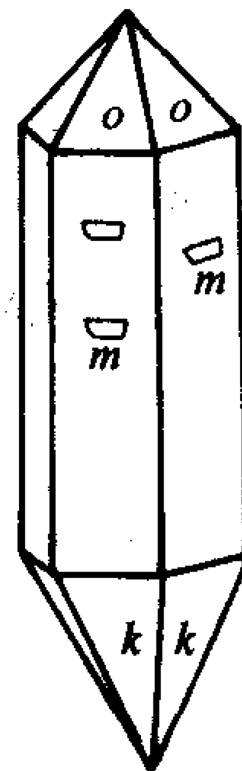


图 6.1-23　酒石酸

4）六方偏方面体类 β石英，见图6.1-24，显露单形：六方双锥 *r* $\{10\bar{1}1\}$，六方柱 *m* $\{10\bar{1}0\}$。

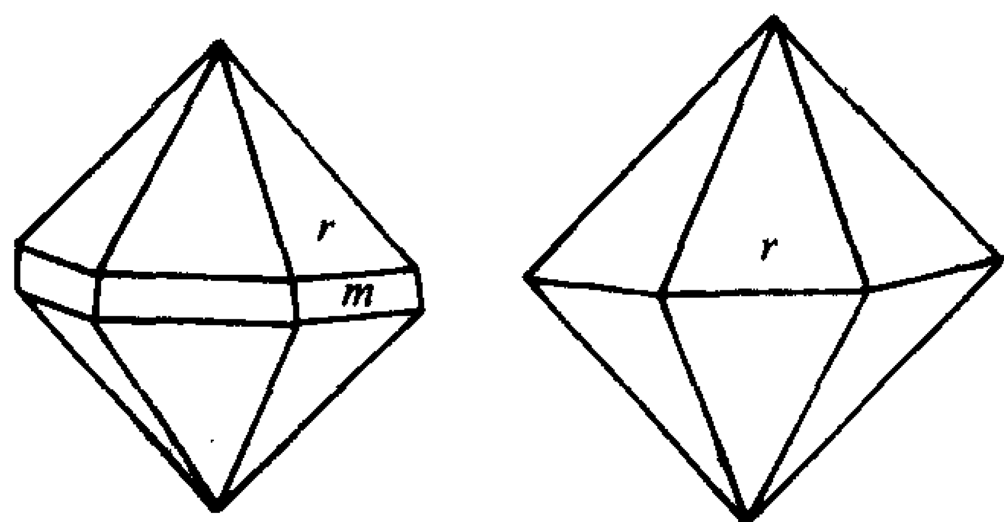


图6.1-24 β石英

5）六方双锥类 磷灰石 [Ca_5（Cl·F·OH）$(PO_4)_3$]，见图6.1-25，对称型 L^6PC，L^6 为 *c* 轴，垂直 L^6 相互间夹角为120°，晶轴为 a_1，a_2，a_3。显露晶面：平行双面 *c* [0001]，六方柱 *m* $\{10\bar{1}0\}$；*a* $\{11\bar{2}0\}$；六方双锥 *o* $\{10\bar{1}1\}$，*p* $\{11\bar{2}1\}$，*r* $\{21\bar{3}1\}$，*t* $\{20\bar{2}1\}$。

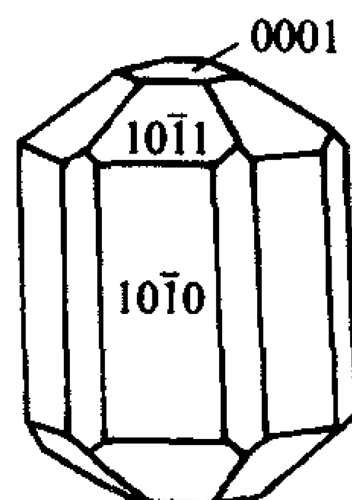


图6.1-25 磷灰石

6）复六方单锥类 氧化锌（ZnO），见图6.1-26，对称型 L^6P，L^6 为 *c* 轴，垂直 *c* 轴的晶轴相互相交为120°，分别为 a_1，a_2，a_3。显露单形：六方单锥 *p* $\{10\bar{1}1\}$，六方单柱 *m* $\{10\bar{1}0\}$；和单面 *c* $\{000\bar{1}\}$。

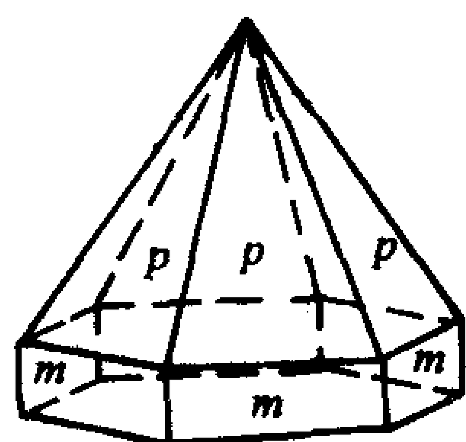


图6.1-26 氧化锌

7）复六方双锥类 绿柱石 [Be_3Al_2（Si_6O_{18}）]，见图6.1-27，对称型 L^66L^27PC，显露单形：平行双面 *c* $\{000\bar{1}\}$；六方柱 *m* $\{10\bar{1}0\}$；六方双锥 *o* $\{10\bar{1}1\}$，*t* $\{20\bar{2}1\}$ 和 *r* $\{11\bar{2}1\}$，复六方双锥 *l* $\{3\bar{2}11\}$。

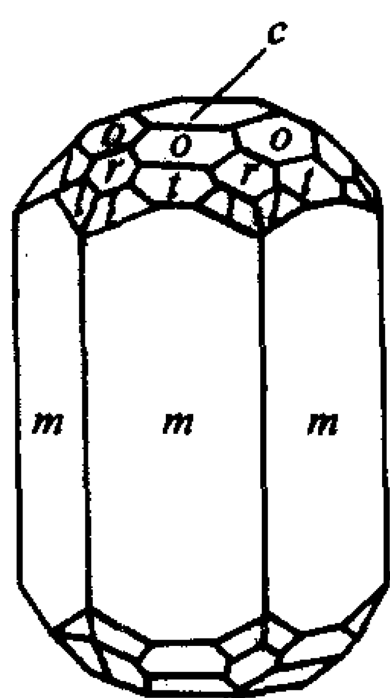


图6.1-27 绿柱石

4.3 三方晶系

1）三方单锥类 碘酸钠 $NaIO_3$，见图6.1-28，对称型 L^3，显露单形：单面 *c* $\{000\bar{1}\}$，三方单锥 *R* $\{10\bar{1}1\}$，*e* $\{02\bar{2}1\}$ 和 *s* $\{21\bar{3}1\}$。

2）三方偏方面体类 水晶（SiO_2），见图6.1-29，对称型 L^33L^2，显露晶面：三方柱柱 m_1 $\{10\bar{1}0\}$，m_2 $\{01\bar{1}0\}$；菱

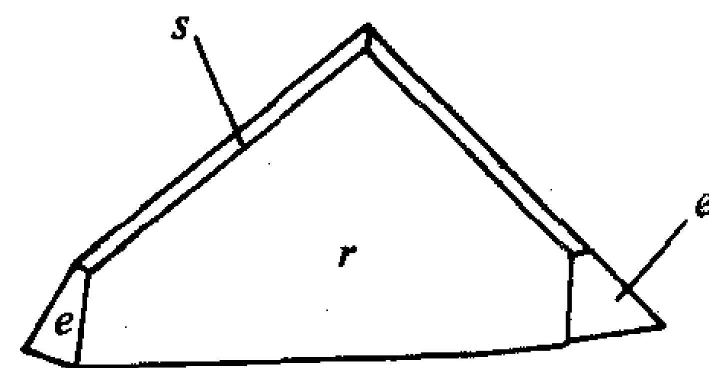


图6.1-28 碘酸钠

面 *R* $\{10\bar{1}1\}$，*r* $\{01\bar{1}1\}$；三方单锥 *s* $\{11\bar{2}1\}$ 和三方偏方面体 *x* $\{51\bar{6}1\}$。

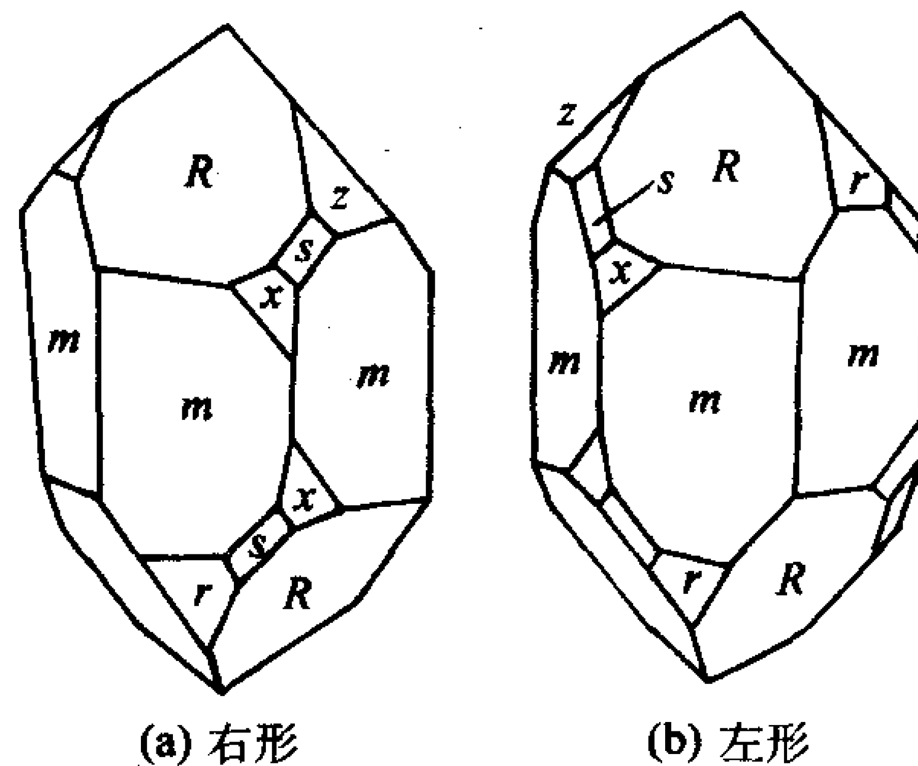


图6.1-29 水晶

3）复三方单锥类 电气石（Na，Ca_2）、（Al·Mg）$_6$ [$B_3Al_3Si_6$（O_2 OH）$_{30}$]，见图6.1-30，对称型 L^33P，显露单形：三方柱 *ρ* $\{01\bar{1}0\}$；六方柱 *m* $\{11\bar{2}0\}$ 和三方单锥 *r* $\{10\bar{1}1\}$，*e* $\{02\bar{2}1\}$，*p* $\{\bar{1}01\bar{1}\}$、*k* $\{0\bar{1}1\bar{2}\}$。

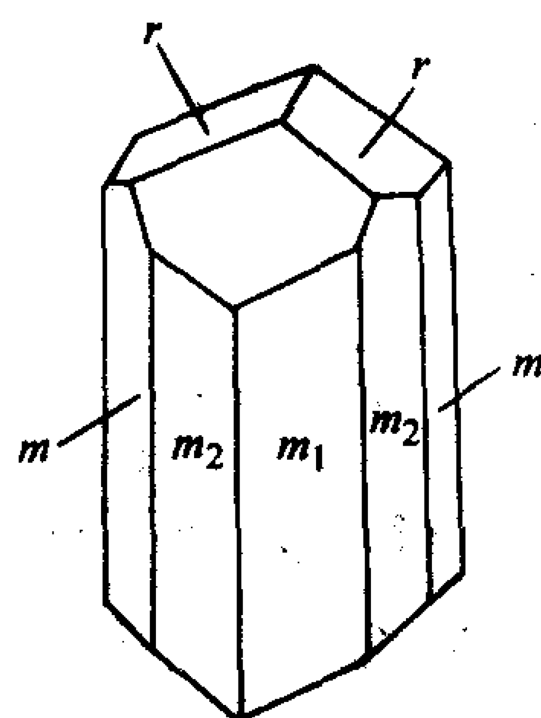


图6.1-30 电气石

4）菱面体类 似晶石（$BeSiO_4$），见图6.1-31。对称型 L_6^3，L_6^3 为 *c* 轴垂直 L_6^3 水平 a_1，a_2，a_3，相交120°角。显露单形：六方柱 *m* $\{10\bar{1}0\}$ 和 *a* $\{11\bar{2}0\}$ 及菱面体 *x* $\{10\bar{1}1\}$，*s* $\{21\bar{3}1\}$ 和 *d* $\{01\bar{1}2\}$。

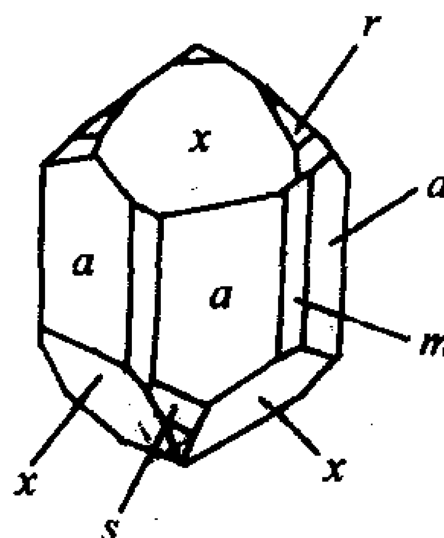


图6.1-31 似晶石

5）复三方偏三角晶类 赤铁矿（Fe_2O_3），对称型 L_6^3 $3L_23PC$，见图6.1-32。L_6^3 为 *c* 轴，$3L^2$ 为 a_1，a_2，a_3，与 *c* 轴垂直相互呈显120°交角，显露单形：菱面体 *r* $\{10\bar{1}1\}$ 和 *e* $\{10\bar{1}4\}$；六方双锥 *n* $\{22\bar{4}3\}$，属于此类型的还有刚玉（Al_2O_3），见图6.1-33。其显露单形为平行双面 *c* $\{0001\}$。菱面体 *r* $\{10\bar{1}1\}$；六方双锥 *n* $\{22\bar{4}3\}$，*z* $\{22\bar{4}1\}$，*ω* $\{99\bar{1}\bar{8}2\}$。

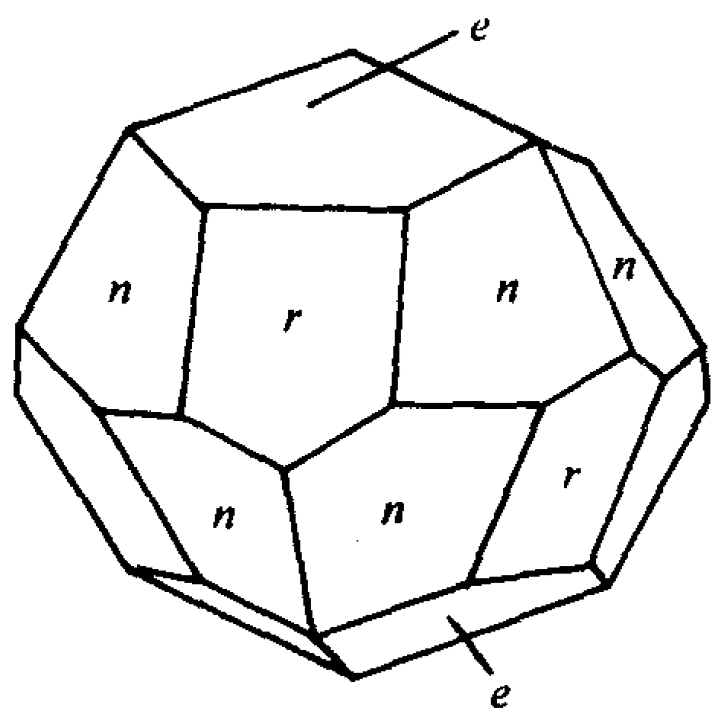


图 6.1-32 赤铁矿

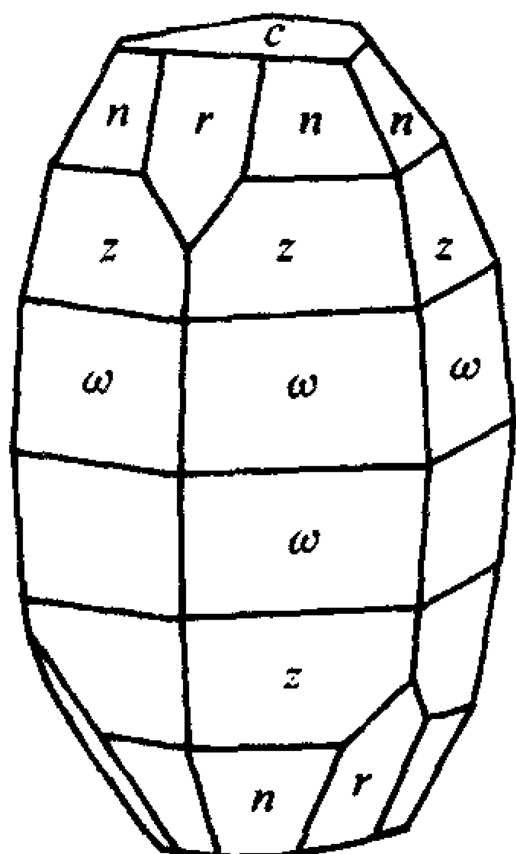


图 6.1-33 刚玉

4.4 四方晶系

1）四方单锥类 彩钼铅矿（$PbMoO_4$），见图 6.1-34。对称型 L^4P，L^4 为 *c* 轴，垂直 L^4，相互正交的晶棱为 *X*，*Y* 轴，显露单形：5 个四方单锥，*o* {111}，*ω* {11$\bar{1}$}，*x* {43$\bar{2}$}，*s* {31$\bar{1}$} 和 *e* {10$\bar{1}$}。

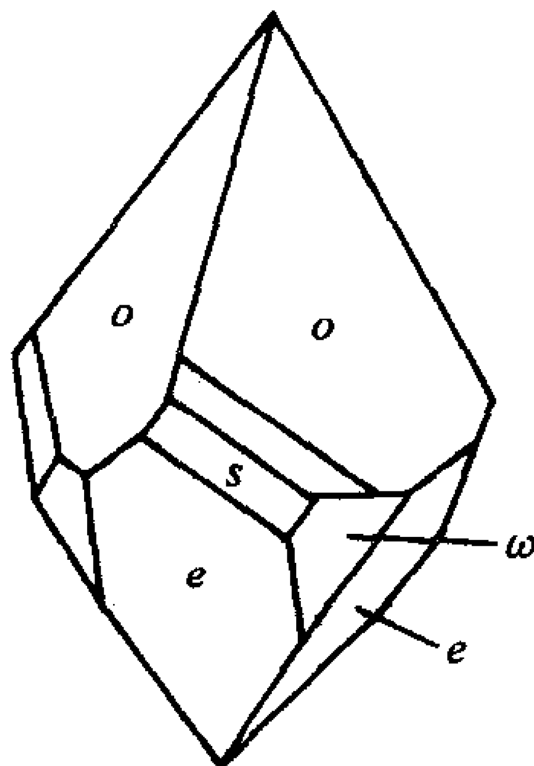


图 6.1-34 彩钼铅矿

2）四方偏方面体类 三氯乙酸钾 $CCl_3(CO_2K)\cdot CCl_3\cdot(CO_2H)$，见图 6.1-35，对称型 L^44L^2，L^4 为 *c* 轴，相互垂直的 L^2 为 *a*，*b*。显露单形：四方双锥 *o* {111}，和四方偏方面体 *x* {331}。

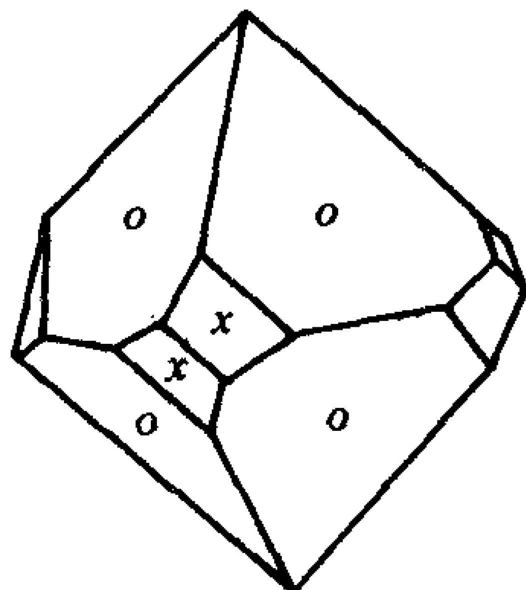


图 6.1-35 三氯乙酸钾

3）四方双锥类 白钨矿 $CaWO_4$，见图 6.1-36，对称型 L^4PC，L^4 为 *c* 轴，垂直 L^4，两棱为 *X*，*Y* 轴。显露单形：四个四方双锥 *p* {101}，*y* {313}，*o* {111}，*s* {131}。

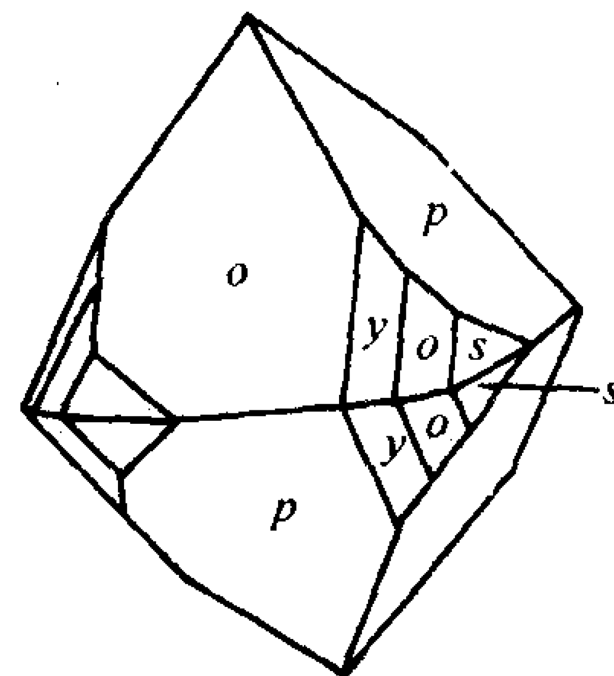


图 6.1-36 白钨矿

4）复四方单晶类 琥珀酸碘亚氮氢基化合物 $C_4H_4O_2NI$，见图 6.1-37。对称型 L^44P，显露单形：四方柱 *m* {110}、三个四方单锥 *o* {111}、*v* {221}。

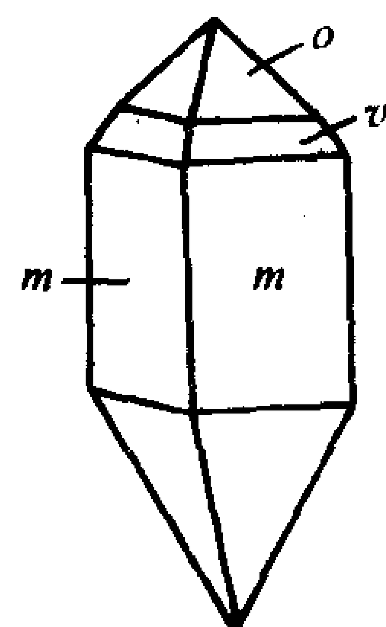


图 6.1-37 琥珀酸碘亚氮氢基化合物

5）四方双锥类 锡石 SnO_2，见图 6.1-38。对称型 L^44L^25PC，L^4 为 *c* 轴，$2L^2$ 为 *a*、*b* 轴，显露单形：四方柱 *a* {100}，*m* {110}，四方双锥 *o* {111}，*d* {101}，金红石，锆石属于这类。

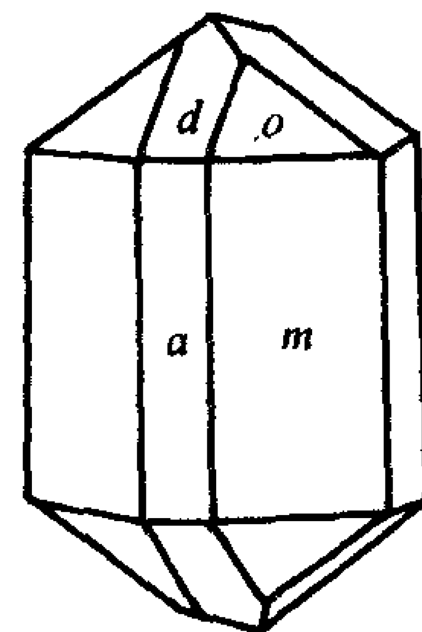


图 6.1-38 锡石

6）复四方偏三角面体类 黄铜矿 $CuFeS_2$，见图 6.1-39。对称型 $L_4^22L^22P$，显露单形：两个四方四面体，正四面体 *o* {111} 和负四面体 *ω* {$\bar{1}\bar{1}$1}。

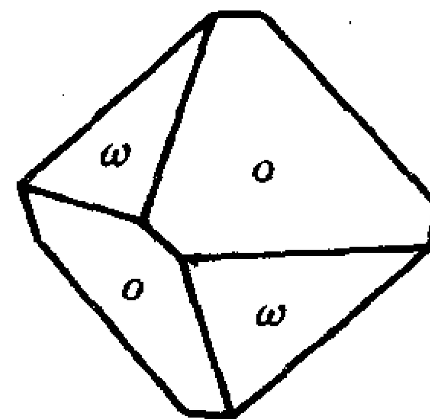


图 6.1-39 黄铜矿

4.5 斜方晶系

1）斜方四面体类 泻利盐（$MgSO_4\cdot 7H_2O$），见图 6.1-40 对称型 $3L^2$，显露单形：斜方柱 *m* {110}，正斜方四面体 *o* {111} 或负斜方四面体 *ω* {1$\bar{1}$1}。

2）斜方单锥类 异极矿 $[Zn_4(SiO_7)(OH)_2\cdot 2H_2O]$，见图 6.1-41，对称型：$L^22P$，$L^2$ 为 *Y* 轴，2P 法线分别为 *a*，*b* 轴。显露单形：单面 *c* {001}，平行双面 *a* {100}，{010}，斜方柱 *m* {110}，双面 *s* {301}，*r* {101}，*t* {031}，

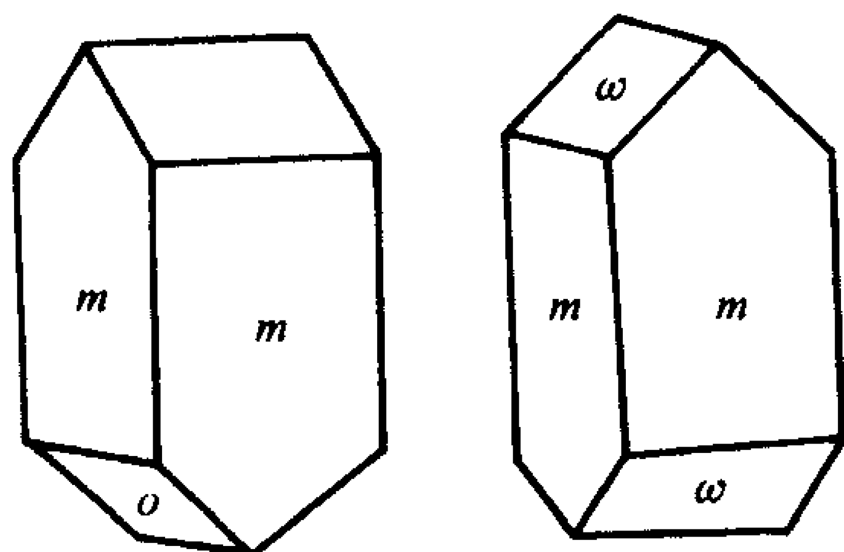


图 6.1-40 泻利盐

e {011}，斜方单锥 *q* {121}。

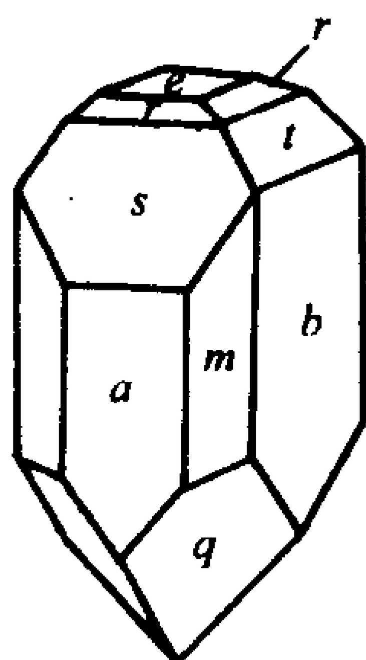


图 6.1-41 异极矿

3）斜方双锥类 黄玉 $Al_2[SiO_4](F, OH)_2$，见图 6.1-42，对称型 $3L^2 3PC$，$3L^2$ 为 *a*，*b*，*c* 轴。显露单形：斜方柱 *m* {110}，*l* {120}，斜方双锥 *u* {111}，十字石、文石和自然硫均属此类型。

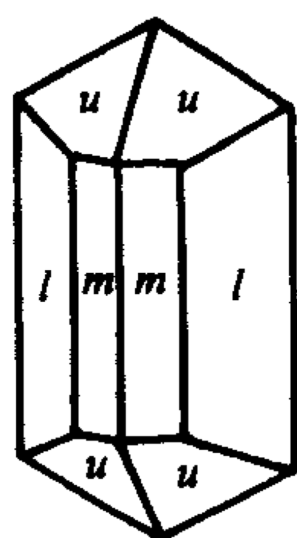
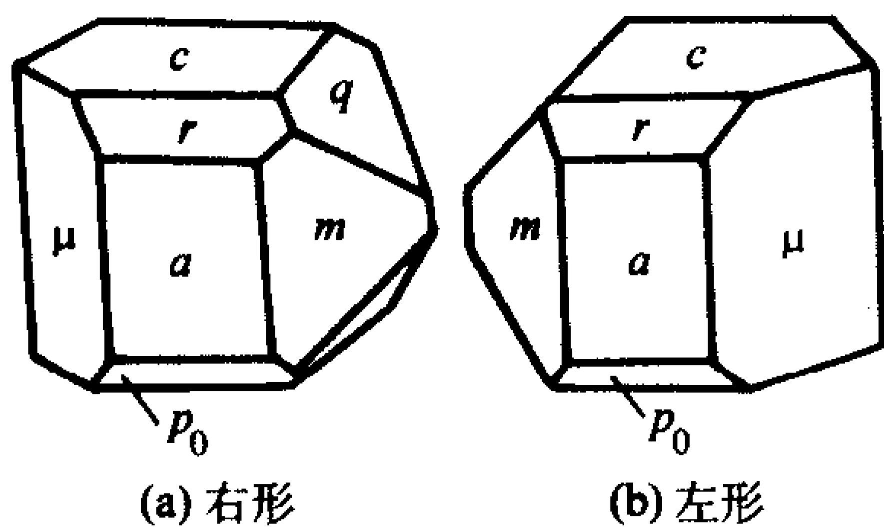


图 6.1-42 黄玉

4.6 单斜晶系

1）单轴双面类 酒石酸（$C_4H_6O_6$），见图 6.1-43a、b，对称型 L^2，L^2 为 *Y* 轴，垂直 *Y* 轴二晶棱为 *a*，*c* 轴。显露单形：四种平行双面 *a* {100}，*c* {001}，*r* {101} 及 *p* $\{\bar{1}01\}$ 和三种双面 *m* {110} 和 $\{\bar{1}10\}$，*μ* $\{1\bar{1}0\}$ 和 {110}，*q* {011} 和 $\{0\bar{1}1\}$。



(a) 右形　(b) 左形

图 6.1-43 酒石酸

2）反映双面类 四硫酸钾（$K_2S_4O_6$），见图 6.1-44，对称形 *P*，对称面法线为 *b* 轴，显露单形：3 个单面，*a* $\{\bar{1}00\}$，*c* {001}，*a* $\{\bar{1}01\}$ 和 6 个双面 *m* {110}，*μ* $\{1\bar{1}0\}$，*q* {011}，*u* $\{11\bar{3}\}$，*o* $\{11\bar{1}\}$，*p* $\{\bar{1}1\bar{1}\}$。

3）斜方柱晶类 石膏（$CaSO_4 \cdot 2H_2O$），见图 6.1-45。对称型 L^2PC。单形显露：平行双面 *b* {010} 和斜方柱 *m* {110}，*o* {111}。

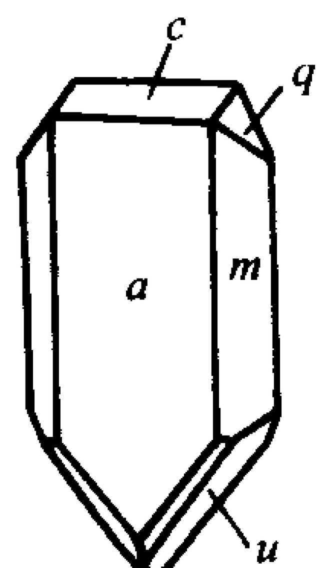


图 6.1-44 四硫酸钾

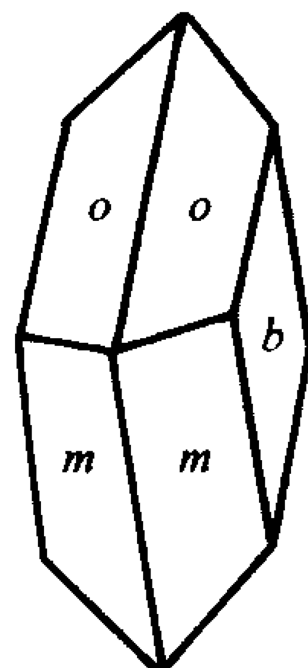


图 6.1-45 石膏

4.7 三斜晶系

1）单面类 硫代硫酸钙（$CaS_2O_3 \cdot 6H_2O$），见图 6.1-46。对称形 L^1，晶面 *c* {001}，*a* {100}，*p* $\{1\bar{1}0\}$，*m* $\{1\bar{1}0\}$，*b* {010}，*o* {111}，*r* {101}，*q* {011}。

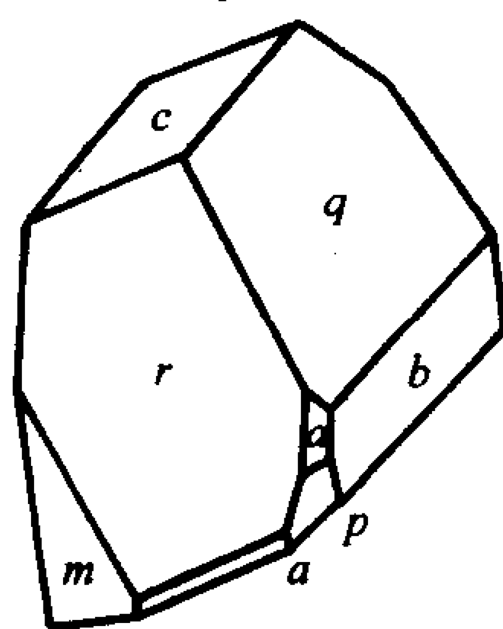


图 6.1-46 硫代硫酸钙

2）平等双面类 钠长石 [Na（$AlSi_3O_8$）]，见图 6.1-47，对称型 C 显露单形：6 个平行双面 *b* {010}，*c* {001}，*m* {110}，*M* $\{1\bar{1}0\}$，*o* $\{11\bar{1}\}$，*p* $\{1\bar{1}1\}$；硫酸铜（$CuSO_4 \cdot 5H_2O$），见图 6.1-48。有 8 个平行双面 *a* {100}，*b* {010}，*m* {110}，

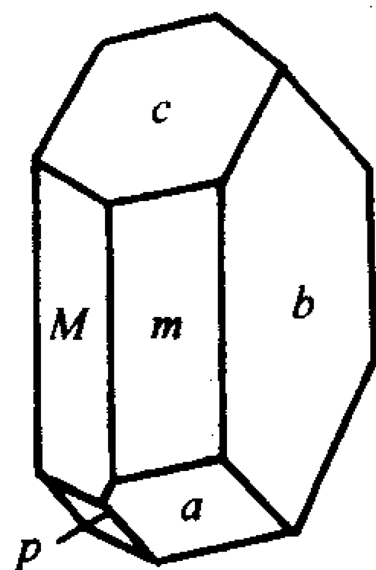


图 6.1-47 钠长石

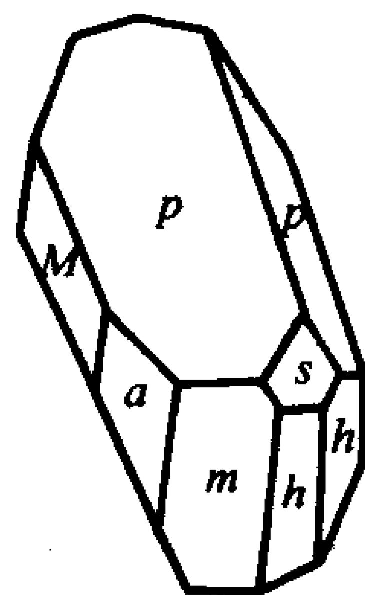


图 6.1-48 硫酸铜

μ {1$\bar{1}$0}, h {120}, p {111}, u {021}, s {121}。

各晶族晶系的结晶常数与定向见表 6.1-3。

表 6.1-3 晶族与晶系的划分

晶族	晶系	对称特点（特征对称元素）		晶胞特征	所包含点群（国际符号）
低级晶族	三晶斜系	无高次轴	对称中心或对称自身	$a_0 \neq b_0 \neq c_0$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$	1, $\bar{1}$
	单晶斜系		二次轴和对称面总数不多于两个	$a_0 \neq b_0 \neq c_0$ $\alpha = \gamma = 90°$ $\beta > 90°$	m, 2, 2/m
	正交晶系		二次轴和二次反轴（即对称面）或者二者之和≥3	$a_0 \neq b_0 \neq c_0$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	222, mmm, mm2
中级晶族	四方晶系	只有一个高次轴	唯一的高次轴为 4 次轴（L^4 或 L_i^4）	$a_0 = b_0 \neq c_0$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	4, $\bar{4}$, 4/m, $\bar{4}$2m, 422, 4mm, 4/mmm
	六方晶系		唯一的高次轴为 6 次轴（L^6 或 L_i^6）	$a_0 = b_0 \neq c_0$ $\alpha = \beta = 90°$ $\gamma = 120°$	6, $\bar{6}$, 6/m, $\bar{6}$m2, 622, 6mm, 6/mmm
	三方晶系		唯一的高次轴为 3 次轴（L^3 或 L_i^3）	$a_0 = b_0 \neq c_0$ $\alpha = \beta = 90°$ $\gamma = 120°$	3, $\bar{3}$, 3m, 32, $\bar{3}$m
高级晶族	立方晶系	高次轴多于一个	在立方体对角线方向有 4 个 L^3	$a_0 = b_0 = c_0$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	23, m$\bar{3}$, 432, $\bar{4}$3m m3m

5 晶体结晶形态的多变性

晶体的结晶形态反映了晶体的内部结构，晶体的结晶形态与内部结构是息息相关的。同一种晶体其结晶形态可以千变万化，但其结构和对称性却是固定不变的。晶体结晶形态上的变化是受生长时物理、化学条件所影响的。在不同的生长条件下，晶体的同一族晶面其生长速率是不相同的，这反映在晶体结晶形态的变化上。影响晶体结晶形态变化的主要因素是长溶液的过饱和度和熔体的过冷度以及杂质等。例如：明矾［K·Al（SO_4）$_2$·12H_2O］，在低饱和溶液中生长时，晶体形态以八面体｛111｝最易显露，随着生长溶液提高，则晶体的形态常显立方体｛100｝和菱形十二面体｛110｝，见图 6.1-49。当溶液中加入硼砂后，八面体｛111｝面族变化明显，当硼砂加入量逐渐增加后，八面体面族晶面逐渐变小以至消失。晶体呈立方体，见图 6.1-50。

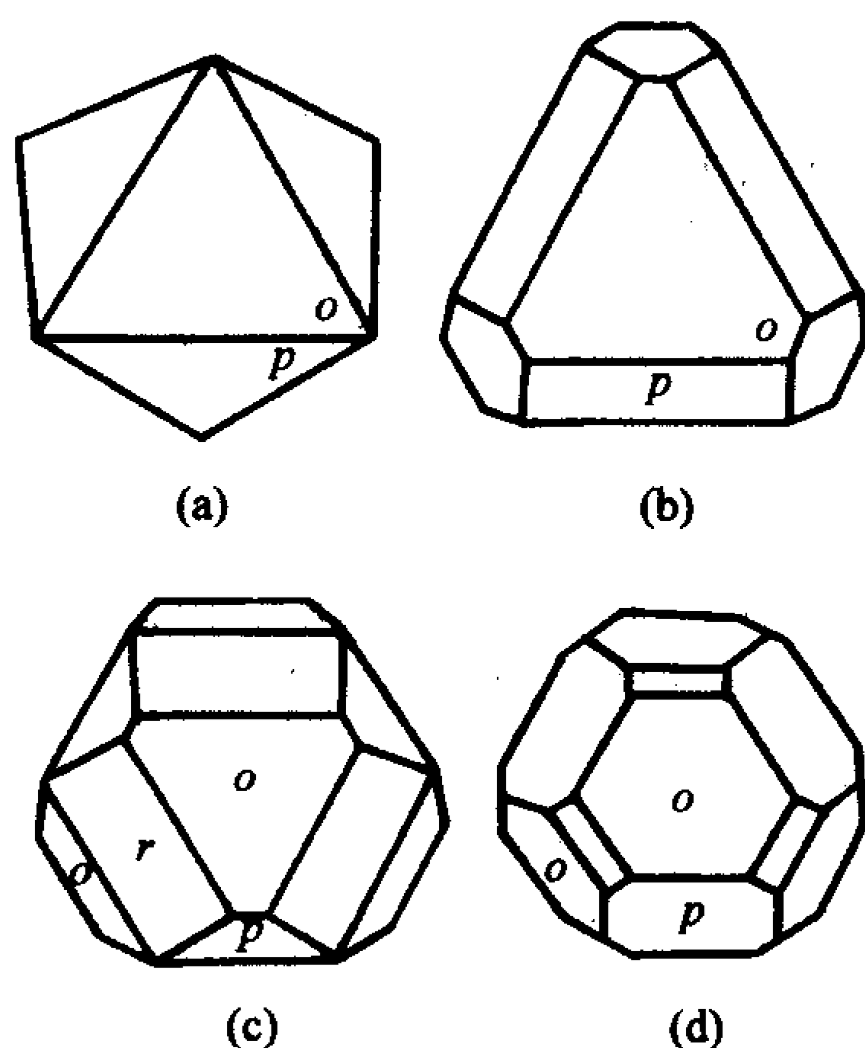


图 6.1-49 不同饱和溶液中生长的明矾晶体
溶液过饱和度由高（a）至低（d）

同种晶体其结晶态可以变化多端，但其内部结构和对称性是固定不变的。影响晶体结晶形貌变化的实质应该是生长机理的问题。关于晶体生长机理模型虽然很多，但对晶体形

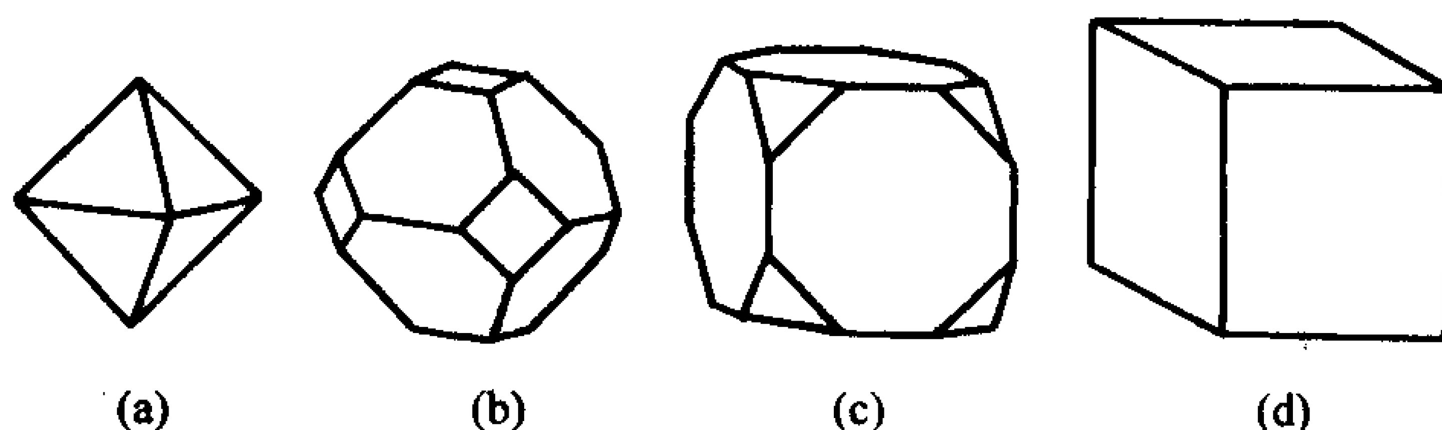


图 6.1-50 硼酸杂质对明矾晶体形态的影响
杂质含量由低（a）至高（d）

态变化的原因尚未真正解释清楚。仲维卓从结晶化学角度出发根据晶体中负离子配位多面体的结晶方位和配位多面体相互联结的稳定性及晶体各个面族显露的关系，提出了晶体生长基元为负离子配位多面体生长基元的理论模型，使该问题得到了深化。

近年来，随着对溶液结构的深入研究，特别是用拉曼光谱对生长溶液实时观察和用高温拉曼谱对熔体结构的测定，证实了在晶体生长溶液和熔体中确实存在着负离子配位多面体结构基元，而且在生长晶体边界层处，晶体生长基元与晶体结构相同。在不同饱和溶液和不同过冷熔体中，负离子配位多面体可以相互联结成不同维度的生长结构基元，不同维度的生长基元往晶体各个面族上叠合的稳定性是各不相同的，故生长速率就会相应改变，则表现在晶体结晶形态的变化上，这就提示了在不同生长物理化学条件下其晶体结晶形态多变性的形成机理。

在不同温度和气-液相条件下，晶体的各个面族显露程度的变化有着明显的不同。以锡石为例：当温度较高时，晶体结晶形态显四方锥｛111｝，随着温度的下降，晶体的另一个四方锥｛101｝面族和两组四方柱｛100｝·｛110｝开始显露。当温度继续降低后，最后只保留下四方锥｛111｝和柱面｛110｝面族。见图 6.1-51 从生长溶液的性质来分析，四方锥｛111｝晶体显然是在气相条件下形成的，四方锥｛111｝、｛101｝和四方柱｛110｝、｛100｝是在气-液相条件下形成的，而单一的四方柱｛110｝和四方锥｛111｝是在液相条件下形成的。这是因为在不同的气、液相中，锡石的生长基元［Sn-O_6］$^{4-}$ 相互联结所构成的维度不同，而不同维度

的生长基元往晶体各个面族上的叠合稳定性是不同的，所以形成晶体的结晶形态也就各不相同。用负离子配位多面体生长基元理论模型的观点对不同温度和气-液条件下锡石结晶形态的多变性得到了较为合理的解释。

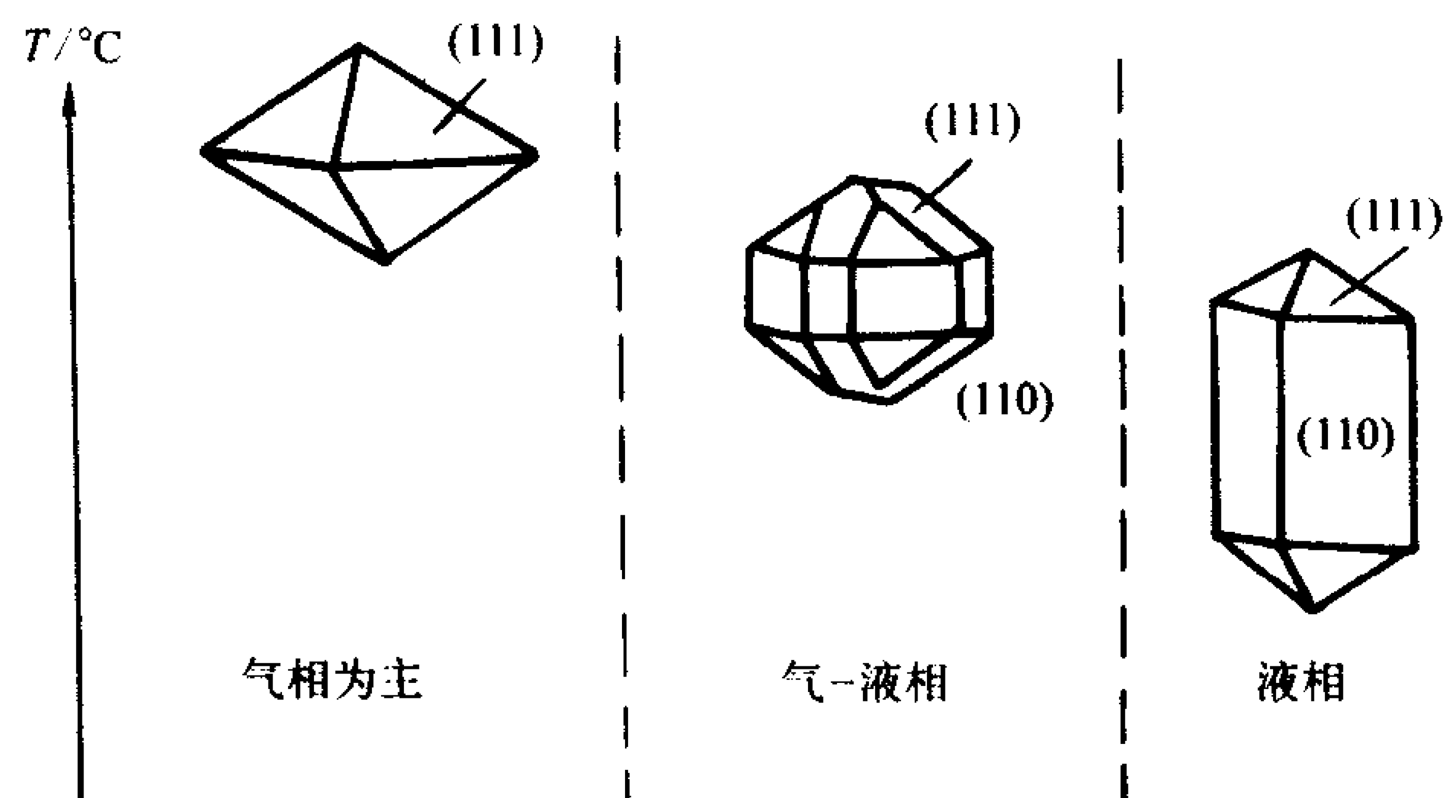


图 6.1-51　锡石晶体形态与温度和气-液相关系

6　晶体形态的结晶化学基础

6.1　晶体构型与化学键

1）离子型晶体　晶体中离子键成分的多少主要取决于成键原子的电负性之差 Δx_{A-x} 或据其第一电离能差 ΔI_{A-x} 进行估计，离子型晶体是由低电能的金属原子 A 和高电负性原子 B 所形成的。从 AB 型晶体中可以看出，晶体中离子键所占的比例与电负性之间的关系见图 6.1-52。

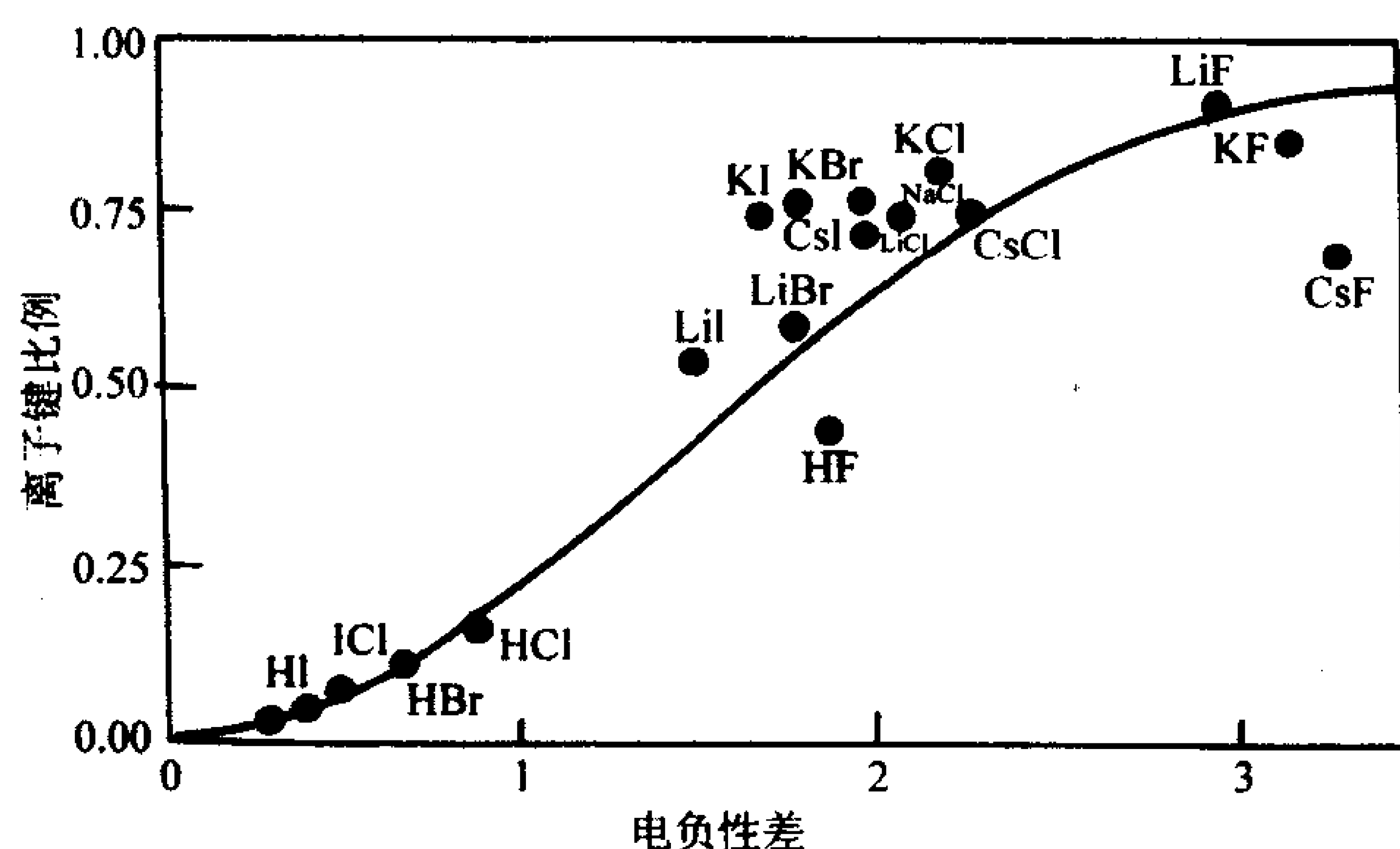


图 6.1-52　化合物中离子键成分与电负性的关系

鲍林指出：离子的大小取决于离子最外层电子的分布，就各种相同的电子型来看，它们的大小与在相应离子中作用于最外层电子上的有效核电荷成反比，有效核电荷等于核电荷 Ze 减去屏蔽效应 Se，因此，就一系列相同电子型的离子来说，可以得出下列关系式：

$$R_1 = \frac{c_n}{z - s}$$

式中，R_1 称为离子的单电价半径。电单价半径愈大，离子最外层的电子离核愈远。c_n 为取决于离子最外层电子层的主量子数 n 的常数，屏蔽常数 s 取决于离子的电子构型。

离子型结构的半径比规则：离子型晶体结构取决于离子的相对大小，即正、负离子半径之比，该项规则有两个先决条件：其一，是正离子必须与其相邻的负离子接触；其二，是相邻的负离子可以接触也可以不接触，晶体中正、负离子半径比决定了晶体中的基本结构基元，即配位多面体的结构形式。负离子配位多面体在晶体中的结晶方位和晶体各个面族上联结形式与稳定性直接影响到该晶面族的显露程度和生长速率则会在晶体结晶形态上得到反映。

2）共价键型晶体　金刚石是共价型晶体的代表，C 与 C 之间是以共用电子对相联结，碳原子外层有 4 个电子，它与周围每个碳原子共用 1 个电子对，形成稳定的电子层，金刚石晶体中碳的 4 个原子都具有相同的能量，这是由于每个碳原子都有 1 个 2s 电子跳到空着的 p_2 轨道上，然后剩余的一个电子再与 p_x、p_y、p_z 轨道上的 3 个电子杂化，故使之具有相同的能量，杂化后的电子轨道为 Csp^3，见图 6.1-53。4 个 sp^3，杂化轨道轴间夹角为 109°28′，sp^3 杂化轨道是两个碳顶端的突出部分相互重叠，使每个 sp^3 轨道中都会有一对电子，因此，可以把金刚石结构视为是四面体组成的骨架在三维空间的延伸，可以把碳四面体视为一个配位体，它是金刚石中的一个结构基元，从碳四面体在晶体各个面族上联结的难易程度与晶体各个面族的显露关系可以明显地看出，负离子配位多面体在各个面族上叠合的难易程度主要取决于晶面与正离子之间的距离或者说是正离子之间斥力的大小，在共价键晶体中则是原子之间 sp^3 杂化的问题，单个 C 四面体往 {111} 面族晶叠合时有一个杂化轨道或三个杂化轨道，往 {100} 面上叠合时有两个杂化轨道，杂化轨道多者稳定性高，生长速率快，所以金刚石常以立方体和八面体的聚形为常见，在相同温度和压力下，C 四面体相互联结成不同维度的基元，不同维的基元往晶体各个面放叠合杂化轨道数量不同；所以在不同温度和压力下，晶体形态就各不相同。

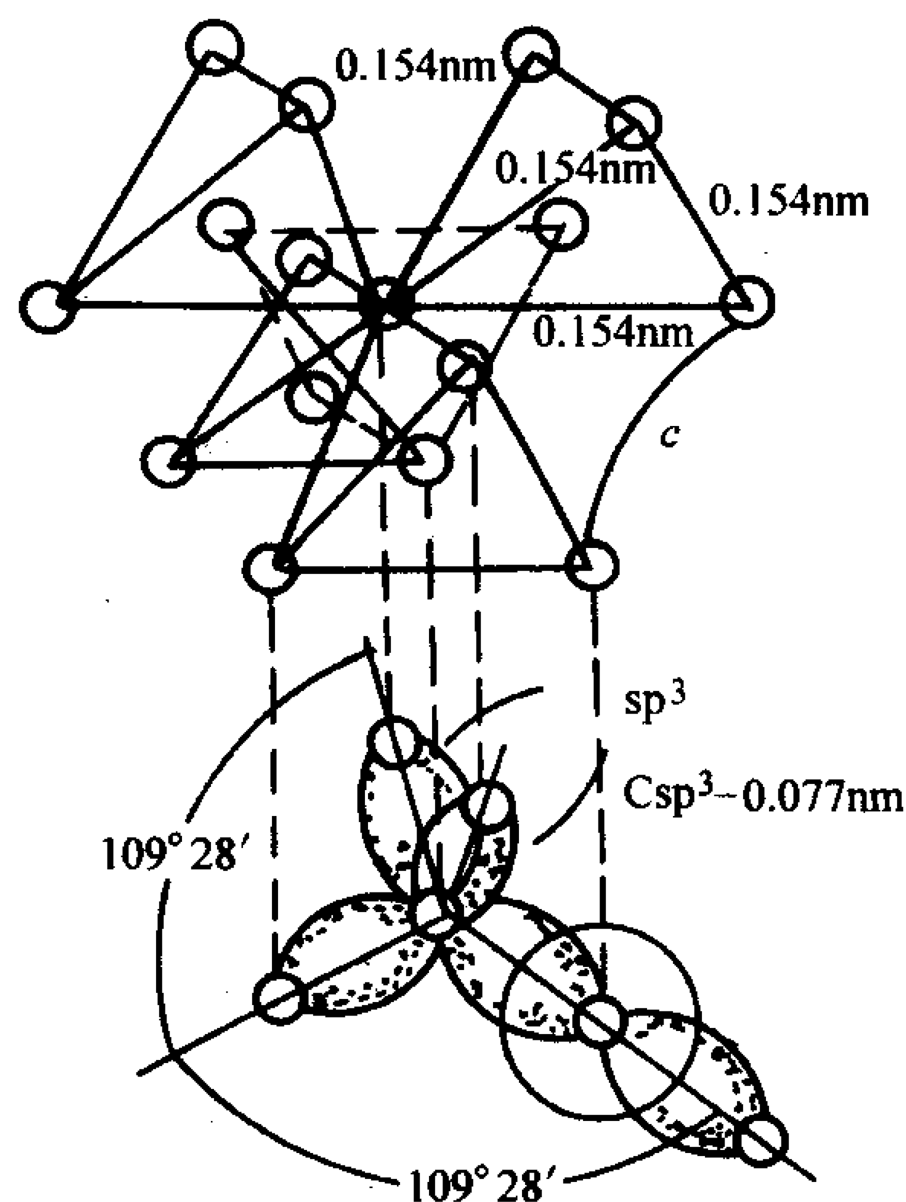


图 6.1-53　sp^3 杂化成键轨道和金刚石结构

3）分子键型晶体　有机化合物大部分属于分子键类型，晶体的每个分子中则存在着共价键和离子键。分子之间是靠范德华键相联结（称之为范德华键），范德华键比其他类型键能低 1～2 个数量级，分子键的本质相当复杂，一般是用分子形变来解析，由于分子电荷分布不均，致使分子之间存在着引力，这种引力是带有电性，由于分子类型的不同，分子之间的作用力也是有差异，分子键分为下述三种类型。

① 极性分子的定向排列（偶极键）是由于极性分子永久偶极矩之间的静电相互作用而产生，作用力的大小与偶极矩相对取向有关。

② 非极性分子在构造中极化（极化键），它也是分子之间相互作用力的一个组成部分，其诱导力是 1 个分子被另 1 个分子极化的概率。

③ 色散力。原子的核外电子在不停地绕核高速运动，就某一刻而言，原子或非极性分子仍具有瞬间周期性变化的偶极矩，伴随它有一同步的（同频率）电场，它使邻近的原子或分子极化，而这种极化又反过来促使瞬变偶极矩的变化幅度增加，色散力就是这样反复作用下产生的，分子热运动产生临时偶极（弥散键）。这种作用在所有的晶体构造中都

存在，色散力是分子晶体中的一种主要作用力。

综上所述，对于同类分子来说，分子间的总作用能，即范德华力。

① 普遍存在于分子或原子间的一种作用力；

② 其作用能比其他化学键作用能小1~2个数量级；

③ 范德华引力中最主要的是色散力，色散力的大小与极化平方成正比；

④ 范德华键没有方向性与饱和性。

6.2 负离子配位多面体在晶体中的结晶方位与晶体结晶形态

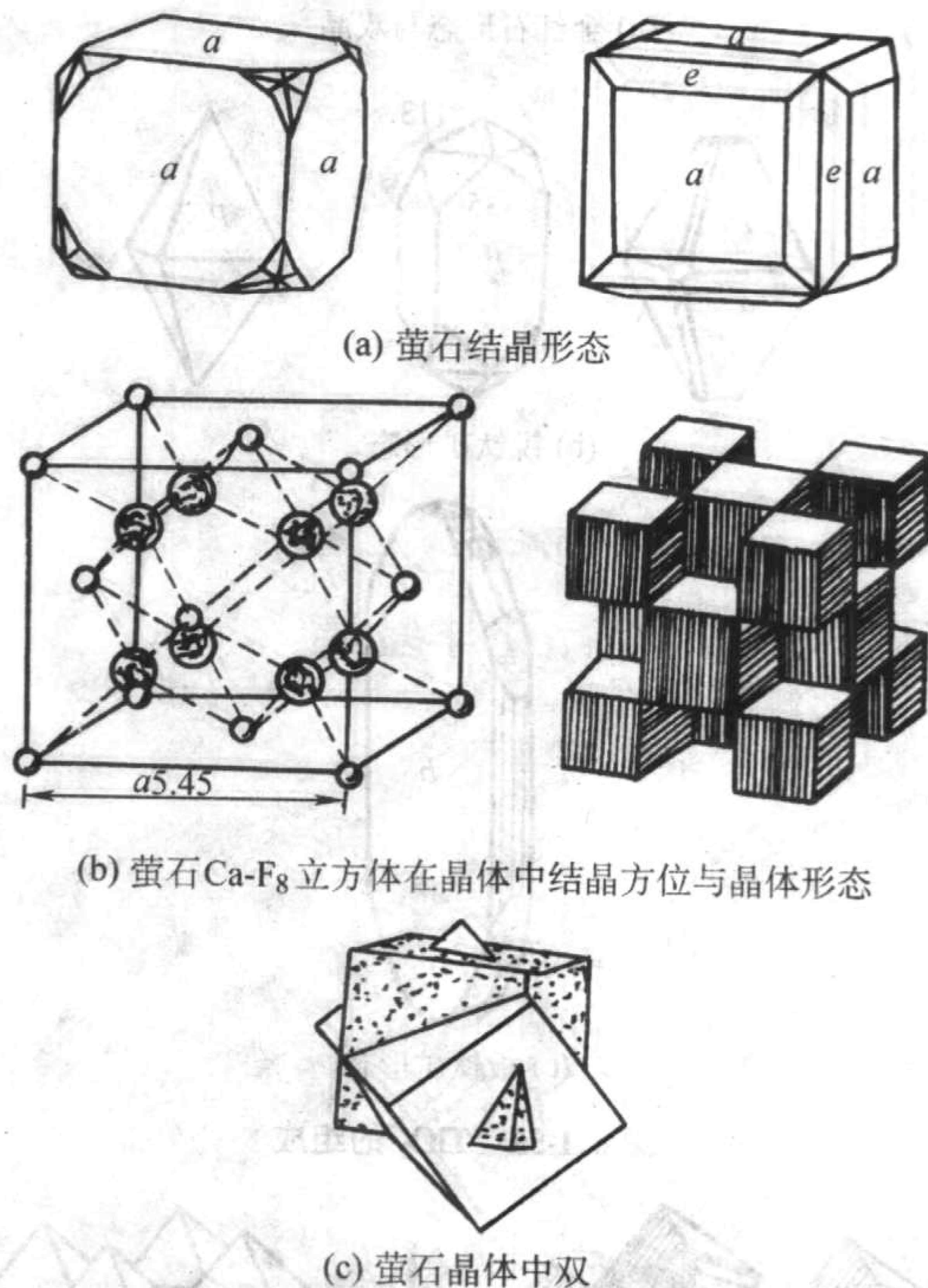
负离子配位多面体是晶体中的结构基本单元，在配位型离子晶体中，鲍林关于负离子配位多面体的形成规则也进行了阐明，同时为从结晶化学角度研究晶体的形成机理奠定了理论基础。负离子配位多面体之间的共面、共棱和共角的稳定性规则对研究晶体各面族的发育和晶体的结晶形态是至关重要的。可视配位多面体相当于结晶学中格子构造的结点（是晶体结构基元），据配位体往各面族上联结来分析，配位多面体相互以面相联结时，由于稳定性差，故该面族生长速率慢，经常显露。当负离子配位多面体是以顶角相联结时，稳定性好，生长速率快，该面族经常消失，一般不易显露，以负离子配位多面体的棱相互联结时，生长速率居于两者的中间，一般容易显露。

（1）二元化合物

1）AB型晶体　以NaCl型为例，与NaCl同族的晶体有KCl，属于六配位结构，Na^+周围有6个Cl^-，构成$Na—Cl_6$配位八面体，八面体在a轴［100］方向相互间是以八面体4个棱相联结，在［111］方向是是以三个棱相联结，而在［110］方向则是以1个棱相联结。根据负离子配位多面体之共棱共面的稳定性规则，可以看出；［001］面上叠合1个八面体要与4个八面体的棱同时相联结，稳定性最差，八面体往｛111｝面叠合时，是与3个八面体的棱相联结，稳定性较好，八面体往｛110｝面族上叠合时是以1个棱相联结，稳定性高，因为随着八面体往晶面上联结时棱数目的增多，周围Na^+数目也相应增加，相互间的排斥力也相应增大，该面族的稳定性就逐渐降低，叠合时稳定性高的面族往往不显露，叠合时稳定性差的面族则顽强显露。众所周知，NaCl晶体习见的结晶形态为立方体，当溶液中掺杂尿素时，偶尔可见｛111｝面族显露，但｛110｝面族则从未见显露。虽然NaCl的｛100｝面是个显露面，但是生长速率比较快，这是由于NaCl是典型离子晶体，生长基元也可有$Cl—Na_6$正离子配位八面体，这两种配位体交替往｛100｝面族上叠合，故生长速率虽快，仍是个易显露面族。

2）AB_2型晶体

① 氟化物晶体　萤石（CaF_2）属等轴晶系，常见单形为a｛100｝立方体，八面体o｛111｝和菱形十二面体｛110｝，见图6.1-54a。萤石结构中Ca^{2+}呈立方最紧密堆积，而F^-位于所有四面体的空隙位置上，Ca^{2+}的周围有8个F^-，构成$Ca—F_8$立方体，见图6.1-54b。从立方八面体的结晶方位可以明显看出，晶体的结晶形态与立方体明显的相互对应，八面体的6个面与晶体的立方体相平行，显露面积也比较大。因为$Ca—F_8$立方体往晶体a｛100｝面族上叠合时，是4个棱同时与之相联，立方体中Ca^{2+}与晶体中的4个Ca^{2+}相毗邻，故相斥力大，稳定性差。立方八面体往菱形十二面体d｛110｝面上叠合时是以一个棱或两个顶角相联结，立方体中Ca^{2+}与晶体中的Ca^{2+}相毗邻的数目较a｛100｝面为少，故相互间斥力亦小，因此稳定性较好，所以该面族的显露概率较少。由于八面体往o｛111｝面族上叠合时，是以3个棱相联结，八面体中Ca^{2+}与晶体中的3个Ca^{2+}相毗邻，相斥力较大，容易显露。｛111｝面为双晶面，这是因为构成晶体的结构基元除了$Ca—F_8$立方体之外，当$F—Ca_8$阳离子配位八面体存在时，因为｛111｝面为F^-面，所以$Ca—F_8$生长基元就容易往｛111｝面上叠合，这就造成了结构上倒转，所以｛111｝为双晶面，见图6.1-54c。



(a) 萤石结晶形态

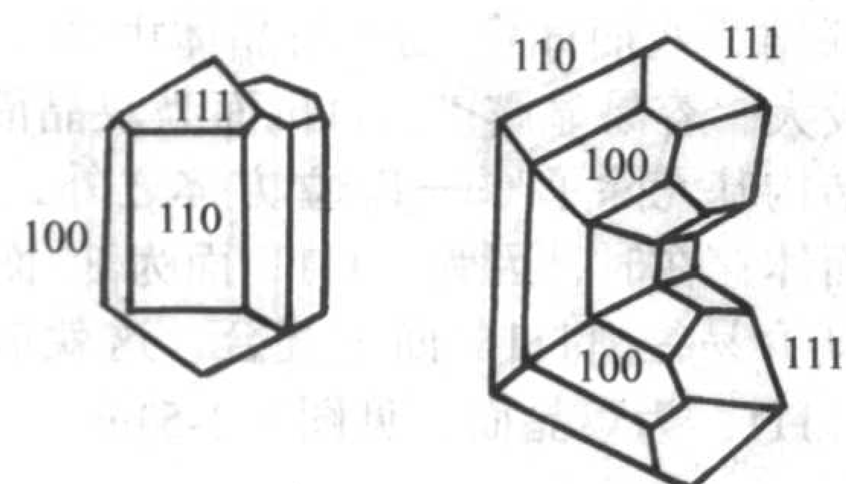
(b) 萤石$Ca-F_8$立方体在晶体中结晶方位与晶体形态

(c) 萤石晶体中双

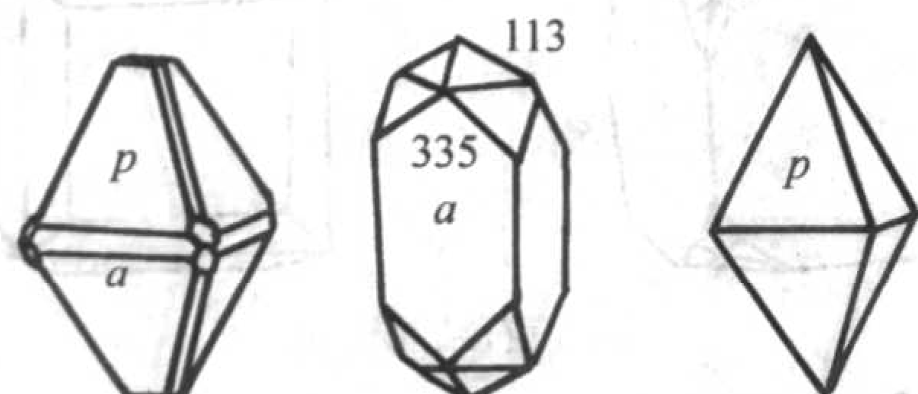
图6.1-54　萤石结构

② 氧化物晶体　以TiO_2的同质异构为例，由TiO_2组成的同质异构晶体有金红石（TiO_2）、锐钛矿（TiO_2）和板钛矿（TiO_2），见图6.1-55。从结晶化学角度分析，这三种同质异构晶体中的负离子配位多面体都是$Ti—O_6$八面体，由于在晶体中的结晶方位不同，表现在晶体的结晶形态上也有明显的差异，见图6.1-56a，b，c。金红石中$Ti—O_6$八面体的顶角和棱正对着晶轴a和b，而晶轴c与八面体棱相垂直；锐钛矿中$Ti—O_6$八面体其顶角正对向c｛001｝面，其结晶方位与金红石相差90°，而板钛矿中，$Ti—O_6$八面体顶角和棱与晶轴a，b，c均呈斜交。板钛矿对称程度较金红石、锐钛矿为低，属于斜方晶系。为了进一步说明负离子配位多面体在晶体中的结晶方位与晶体结晶形态的关系，以锡石为例，锡石（SnO_2）中的负离子配位多面体为$Sn—O_6$八面体，它在晶体中的结晶方位与金红石中$Ti—O_6$八面体的结晶方位完全相同。$Sn—O_6$八面体的一个棱与c轴垂直，八面体的顶角指向晶轴a，晶棱与晶轴b相垂直，所以锡石的结晶形态与金红石十分相近，甚至于所形成的双晶也颇为相似，见图6.1-57a，b。金红石晶胞C_o=0.296 nm，而锡石的结晶胞C_o=0.317 nm，金红石晶胞比锡石的要小，这是因为Ti^{2+}的离子半径为0.065 nm，比Sn^{4+}的离子半径0.071 nm略小的缘故。从TiO_2的同质异构（金红石、锐钛矿和板钛矿）和异质同构（金红石和锡石）中负离子配位八面体的结晶方位与晶体结晶形态间的关系中可以进一步看出，负离子配位多面体在晶体中的结晶方位与晶体中各个面族的对应关系，决定了晶体中各个面族的显露规律。

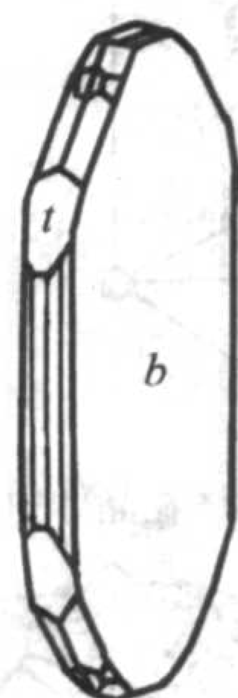
③ A_2B_3型氧化物晶体　以刚玉（Al_2O_3）为例，刚玉中的负离子配位多面体为$Al—O_6$八面体，从八面体的结晶方



(a) 金红石形态与双晶

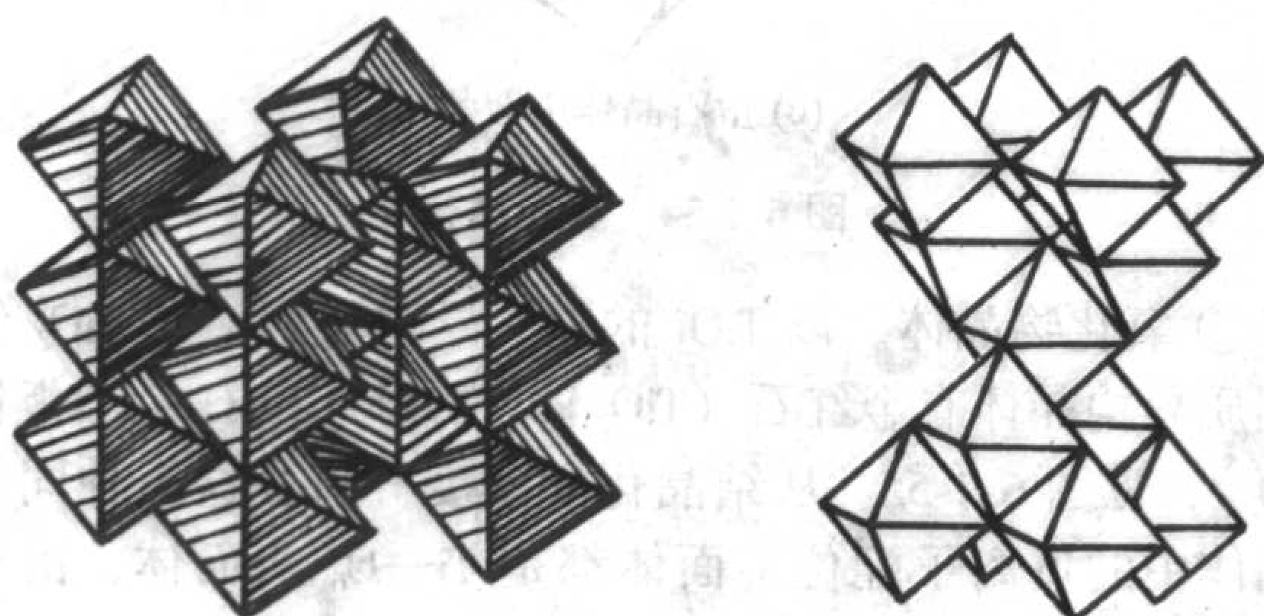


(b) 锐钛矿形态

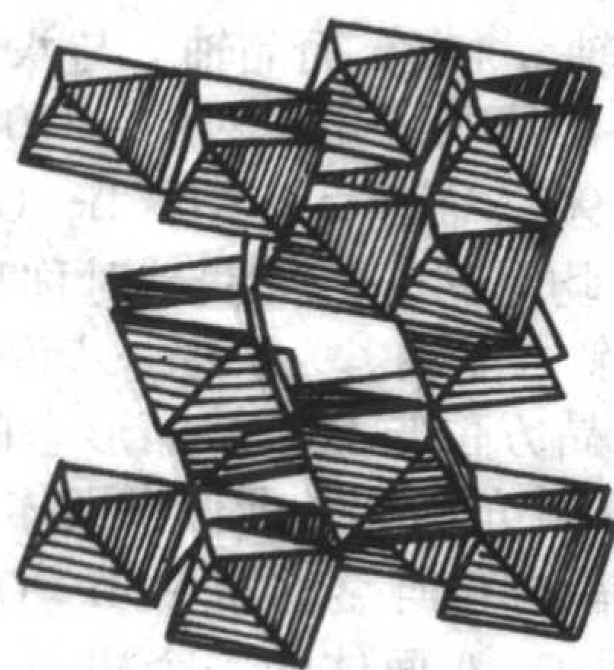


(c) 板钛矿形态

图 6.1-55　TiO_2 的组成

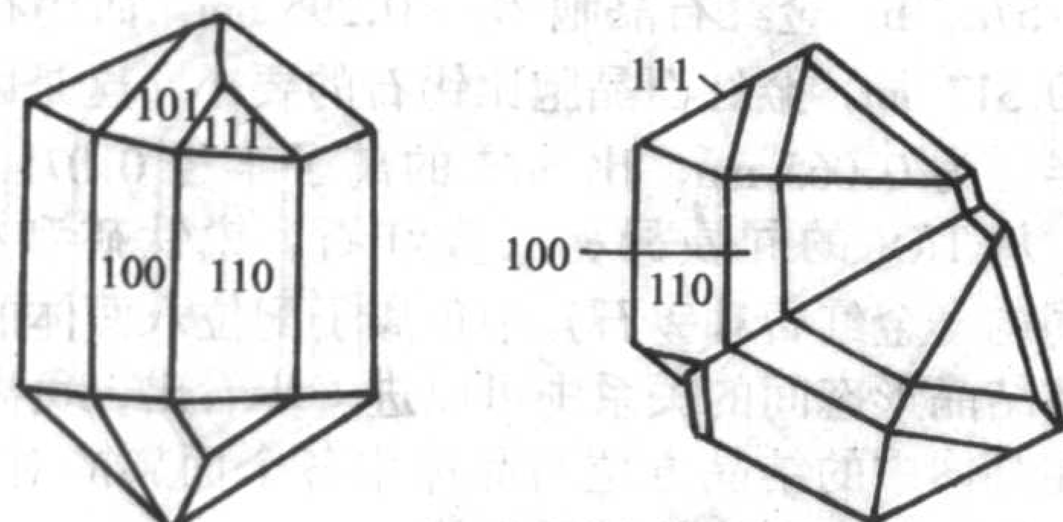


(a) 金红石结构　　(b) 锐钛矿结构



(c) 板钛矿结构

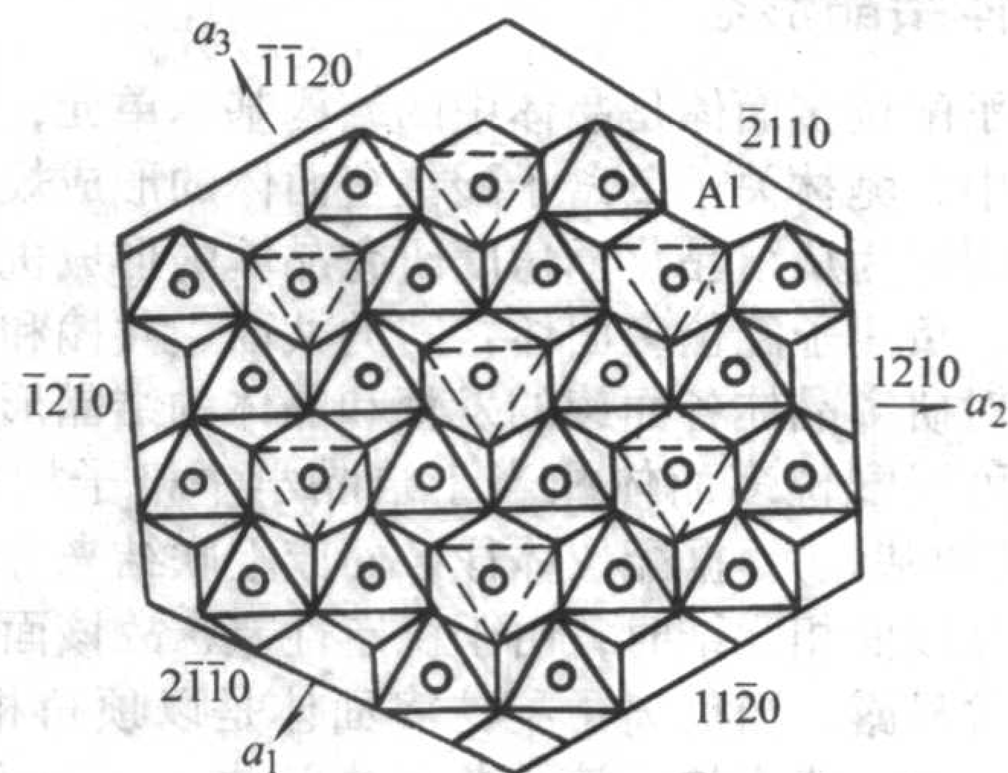
图 6.1-56　配位多面体



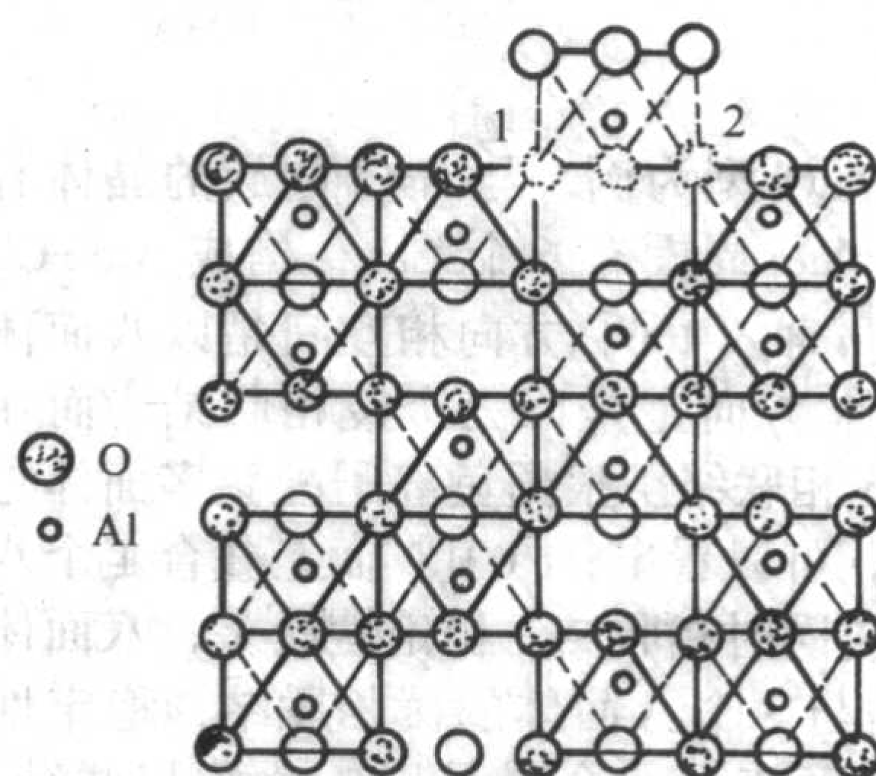
(a) 锡石形态　　(b) 锡石形态与双晶

图 6.1-57　双晶

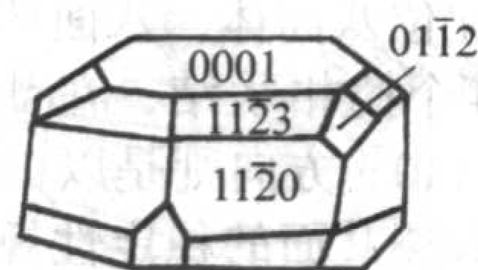
位与晶体结晶形态间的关系中可以看出，八面体的顶角对向 $\{10\bar{1}0\}$ 面族，与 1 个棱相联结，沿 b 轴形成 1 个弯曲的链状，八面体的棱对向 $\{11\bar{2}0\}$ 面族，与 1 个或两个棱相联结，八面体的面对向 $\{0001\}$，以面和顶角相联结，见图 6.1-58a。从晶体中负离子配位多面体在各族晶面上联结时的稳定性可以看出，刚玉在 $\{10\bar{1}0\}$ 方向上生长速率较快，这是因为八面体以 1 个棱形成的链与该面垂直，而 $\{11\bar{2}0\}$ 面族与八面体的链相互平行，故生长速率慢，经常显露。八面体往 c $\{0001\}$ 面上叠合时有 1/2 是以面叠合，1/2 是以顶角叠合，该面容易显露，见图 6.1-58b，c。从晶体的结晶形态



(a) Al—O_6 八面体在 $c(0001)$ 面投影



(b) Al—O_6 八面体在 $(\bar{1}010)$ 面投影



(c) 刚玉晶体

图 6.1-58　刚玉结构

也能反映出各面族生长速率比，它是由八面体在各个面族方向联结的稳定性所决定的。又如赤铁矿（Fe_2O_3）和钛铁矿（$FeTiO_3$）中Fe—O_6，Ti—O_6 八面体在晶体中的结晶方位与刚玉（Al_2O_3）晶体中的 Al—O_6 八面体的结晶方位相同。在晶体各个面族上 Fe—O_6，Ti—O_6 八面体的联结与刚玉中的 Al—O_6 八面体在晶体各个面族上联结的形式完全相同，三者均属三方晶系，Al^{3+} 半径为 0.057 nm，Fe^{3+} 半径为 0.067 nm，刚玉晶胞 C_o = 1.297 nm，赤铁矿晶胞 C_o = 1.373 nm，对于不同组分的晶体，由于负离子配位多面体的结构相同，而且在晶体中的联结和结晶方位一致时，其晶体的结晶形态也非常相似，如：钛铁矿（$FeTiO_3$），晶体中的 Ti—O_6，和 Fe—O_6 八面体在晶体中的分布和在各个面族上的联结方式与刚玉和赤铁矿相同，晶体各个面族的显露程度和晶体的结晶形态也非常相近，见图 6.1-59 和图 6.1-60 Ti^{4+} 半径 0.068 nm 比 Fe^{3+}（0.067 nm）和 Al^{3+}（0.057 nm）都大，故钛铁矿的晶胞 C_o = 1.404 nm，它比刚玉和赤铁矿亦大。显然，晶体中负离子配位多面体的结晶方位和往晶体各个面族

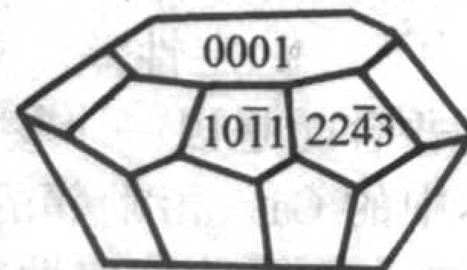


图 6.1-59　赤铁矿晶体结晶形态

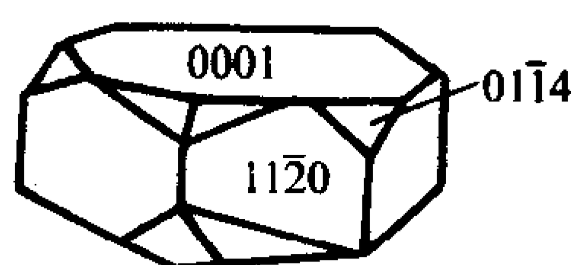


图 6.1-60　钛铁矿晶体结晶形态

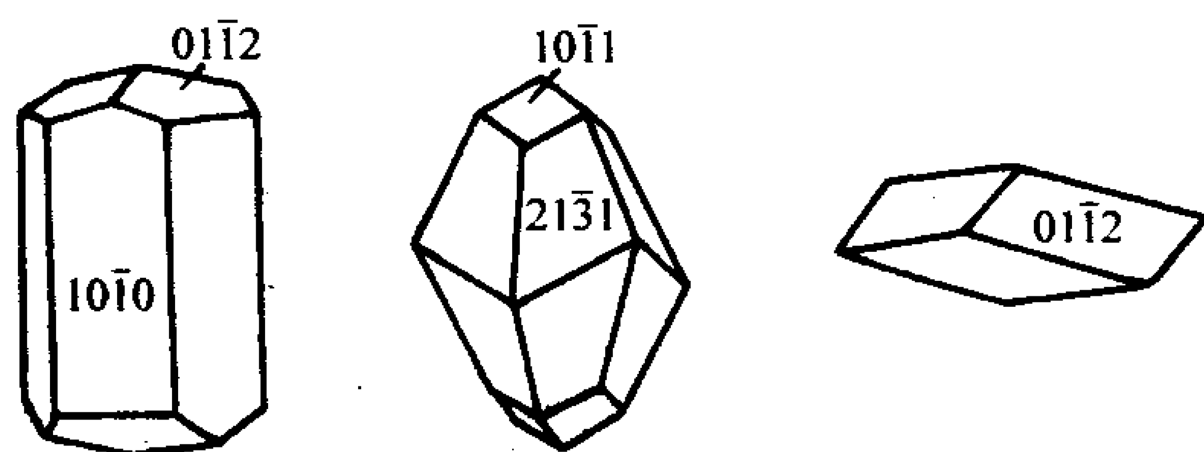
上联结的稳定性，是决定晶面显露程度和晶体结晶形态的关键因素。由于 AB，AB_2 和 A_2B_3 型晶体中的负离子配位多面体在晶体中的结晶方位和往晶体各个面族上叠合时与晶体中阳离子相斥力的大小和晶面的显露与晶体的结晶形态息息相关，所以从结晶化学角度来看，应该把晶体中的负离子配位多面体视为 1 个基本结构基元。据基元往各个面族上叠合时与晶体界面上负离子配位多面体相互联结的稳定性来说明晶面的显露程度和晶体的结晶形态。这样就可以从分子层次上，把晶体的内部结构与晶体的宏观形态由里及表有机地联系起来。通常，视晶体为正、负离子的堆积，而堆积方式取决于离子间静电的相互作用，大部分离子型晶体的结晶特征是通过静电理论进行描述的，将晶体生长视为原子堆积，尚未注意到正、负离子配位多面体的结晶化学作用与晶体生长机理之间的关系。正如布拉维法则是从晶体网面上原子密度来描述晶面显露一样，考塞尔是把晶体生长基元视为一个原子往光滑界面上叠合来讨论晶体生长机理问题。从晶体中负离子配位多面体在晶面上联结稳定性和晶体结晶形态的关系可以看出，在配位型晶体上中，负离子配位多面体是晶体结构的基本单元，晶体某个面族的显露往往是与负离子配位多面体的面或棱部位相对应，晶胞的划分也大都是以负离子配位多面体为边界。晶体中的阳离子是构成晶体结构的骨架，阳离子周围被阴离子包围形成配位结构。阳离子在晶体中的分布和配位多面体在晶体中的位置，两者是相依共存的。所以晶胞界限的划分有时也可以据阳离子在晶体中的位置进行划分，晶体的结晶形态，晶面的显露也都与负离子配位多面体密切相关，它也反映在晶体单形的显露和晶体表面花纹的特征上。在等轴晶系的晶体中，四配位四面体和六配位的八面体在晶体单形上的显露是见屡不鲜的。如闪锌矿（ZnS）正、负面上的三角形结构是 S—Zn_4 和 Zn—S_4 两种四面体的面显露的结果。晶体中，负离子配位多面体或正、负离子半径比与晶胞参数是有固定关系。在复杂的化合物中不甚明显，但在等轴晶系中就比较清楚。

（2）多元系化合物

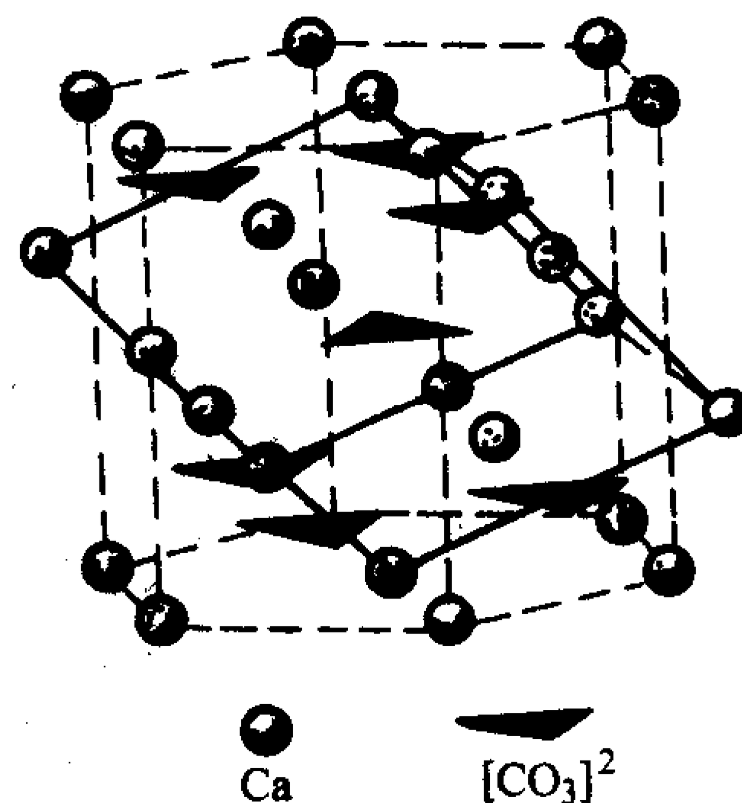
盐类化合物如碳酸盐、硫酸盐、磷酸盐、钨酸盐、铌酸盐、钛酸盐、钒酸盐等，晶体中主要结构基元为负离子配位体络合物，其结构内部有共价键的结合和离子键结合，含有一个以上的阴离子络合物被称为多核络合负离子。

1）碳酸盐中络阴离子结晶方位与晶体形态

① 方解石（$CaCO_3$）　碳酸钙中络阴离子为 $[CO_3]^{2-}$，三角形，共价键。Ca 周围被六个 $[CO_3]^{2-}$ 包围，Ca^{2+} 与 $[CO_3]^{2-}$ 为离子键，$CaCO_3$ 有两种多形体，一种为方解石（三方晶系），一种为文石（正交晶系），这两种晶体形态明显不同，方解石常见良好的结晶，显露单形为菱面体 {01$\bar{1}$2} 和 {10$\bar{1}$1}、{02$\bar{2}$1}，柱面 o {10$\bar{1}$0}，底面 {0001}，见图 6.1-61（a）。而这些单形的显露程度与络阴离子 $[CO_3]^{2-}$ 的结晶方位和在各个面族上联结形式有关。从晶体结构上来分析，方解石相当于 NaCl 晶体沿三次轴（L^3）压缩，3 个棱之间的交角 101°55′，形成 1 个三方系的面心晶胞，Na^+ 被 Ca^{2+} 代替，而 Cl^- 被 $[CO_3]^{2-}$ 为代替，C—O 之间距离为 0.124 nm，O—O 之间距离为 0.23 nm，Ca^{2+} 原子分布在晶胞的各个角顶和中心，呈两个反转对称的三角形，$[CO_3]^{2-}$ 分布在三次对称轴的轴线上，Ca^{2+} 位于两个 $[CO_3]^{2-}$ 的中央，Ca^{2+} 与 $[CO_3]^{2-}$ 同在三次对称轴的轴线上，各个晶面的显露与 $[CO_3]^{2-}$ 结晶方位的关系，见图 6.1-61（b）。$[C—O_3]^{2-}$ 在菱面体 {10$\bar{1}$1} 面族上，有两个顶角对向菱面体的棱，一个顶角对向菱面体的面。从图 6.1-61（b）中可以看出，$[C—O_3]^{2-}$ 有两个顶角同时在菱面体棱的方向联结，其稳定性比只有一个顶角往菱面上联结时为高，所以棱的生长速率快，菱面的生长速率慢，易显露。$[C—O_3]^{2-}$ 往六方柱面上联结时，$[C—O_3]^{2-}$ 三角形的顶点和 1 个边与六方柱的棱相对应，三角形 1 个顶角的平分线与六方柱面间夹角为 30°，$[C—O_3]^{2-}$ 在晶体中的结晶方位可以从图 6.1-61（b）可清楚地看出，三角形往六方柱棱上联结时是以 1 个氧或两个氧与之联结，1 个氧为三角形顶角的平分线与六方柱的棱相互垂直，而 $[C—O_3]^{2-}$ 往柱面上联结时却只有 1 个氧，而且三角形的角平线还与柱面斜交（呈 30°交角）。显然，$[C—O_3]^{2-}$ 往柱面上联结比往棱方向联结时的稳定性要低，故在晶体生长的实际中六方柱面显露概率大。



(a) 方解石单形显露



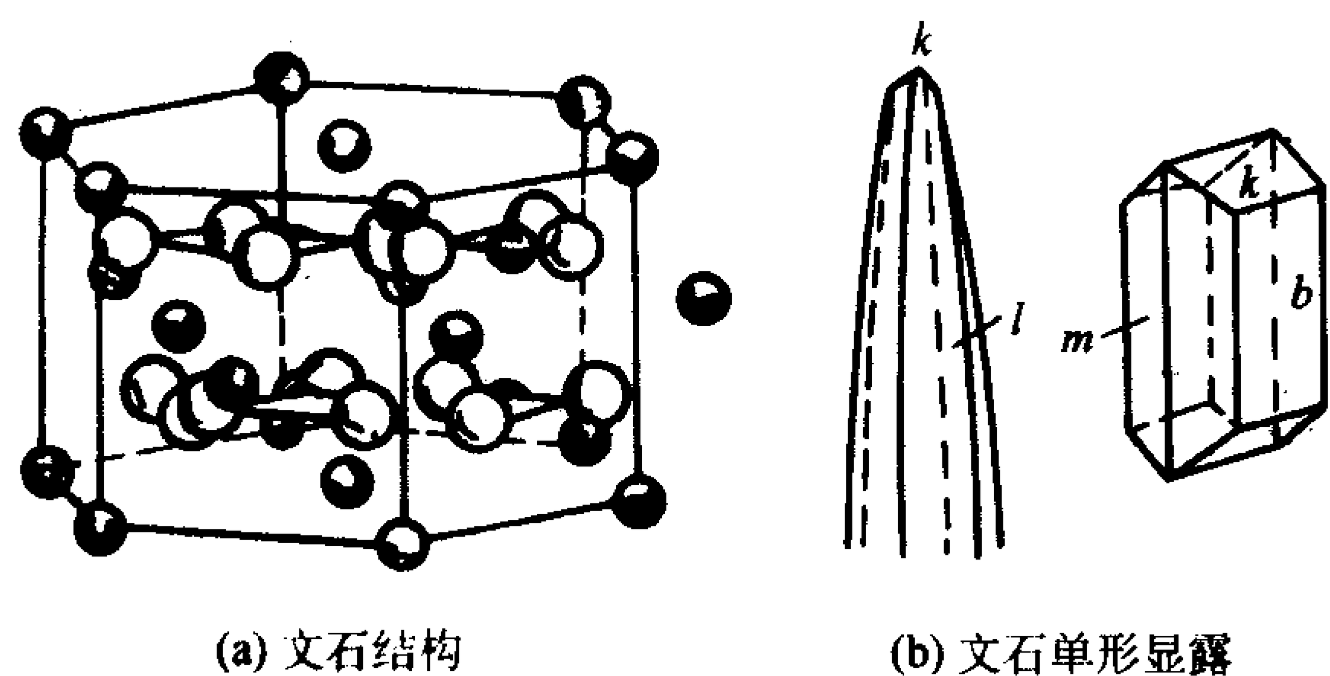
(b) 方解石结构 C—O_3 三角形和 Ca^{2+} 结晶方位

图 6.1-61　方解石结构

② 文石（$CaCO_3$）　文石是方解石的一种变体，属于正交晶系，但 Ca^{2+} 与 $[CO_3]^{2-}$ 在晶体中的结晶方位与方解石有明显的不同，Ca^{2+} 为六方紧密堆积，而 $[CO_3]^{2-}$ 位于八面体的空隙，$[CO_3]^{2-}$ 不在中心，而是在 1/3 或 2/3 处，见图 6.1-62（a）。晶体中通常显露的单形为斜方柱 m {110}，k {001} 和平行双面 b {010}。见图 6.1-62（b）。从 $[CO_3]^{2-}$ 的结晶方位和各族晶面显露的关系中可以明显的看出，$[CO_3]^{2-}$ 三角形的结晶方位：三角形顶角的平分线有一组与 b 轴平行，而另外两组与 b 轴斜交，交角为 60°。从络阴离子 $[CO_3]^{2-}$ 在晶体中的结晶方位可以看出：$[CO_3]^{2-}$ 往平行双面 b {010} 面族上联结时是由一个 O^{2-} 或两个 O^{2-} 与 1 个 Ca^{2+} 相联结，稳定性不如往柱面 m {110} 面族上联结的稳定性高。$[CO_3]^{2-}$ 往 m {110} 面族上联结时是由两个 O^{2-} 同时与两个 Ca^{2+} 相联结，稳定性高，故该面族显露面积较小。另外，斜方柱 k {011} 是 Ca^{2+} 原子密排面，$[CO_3]^{2-}$ 三角形可以有两个氧同时往该面上联结，所以稳定性好，该面族的显露面积亦小。

2）磷酸盐类晶体

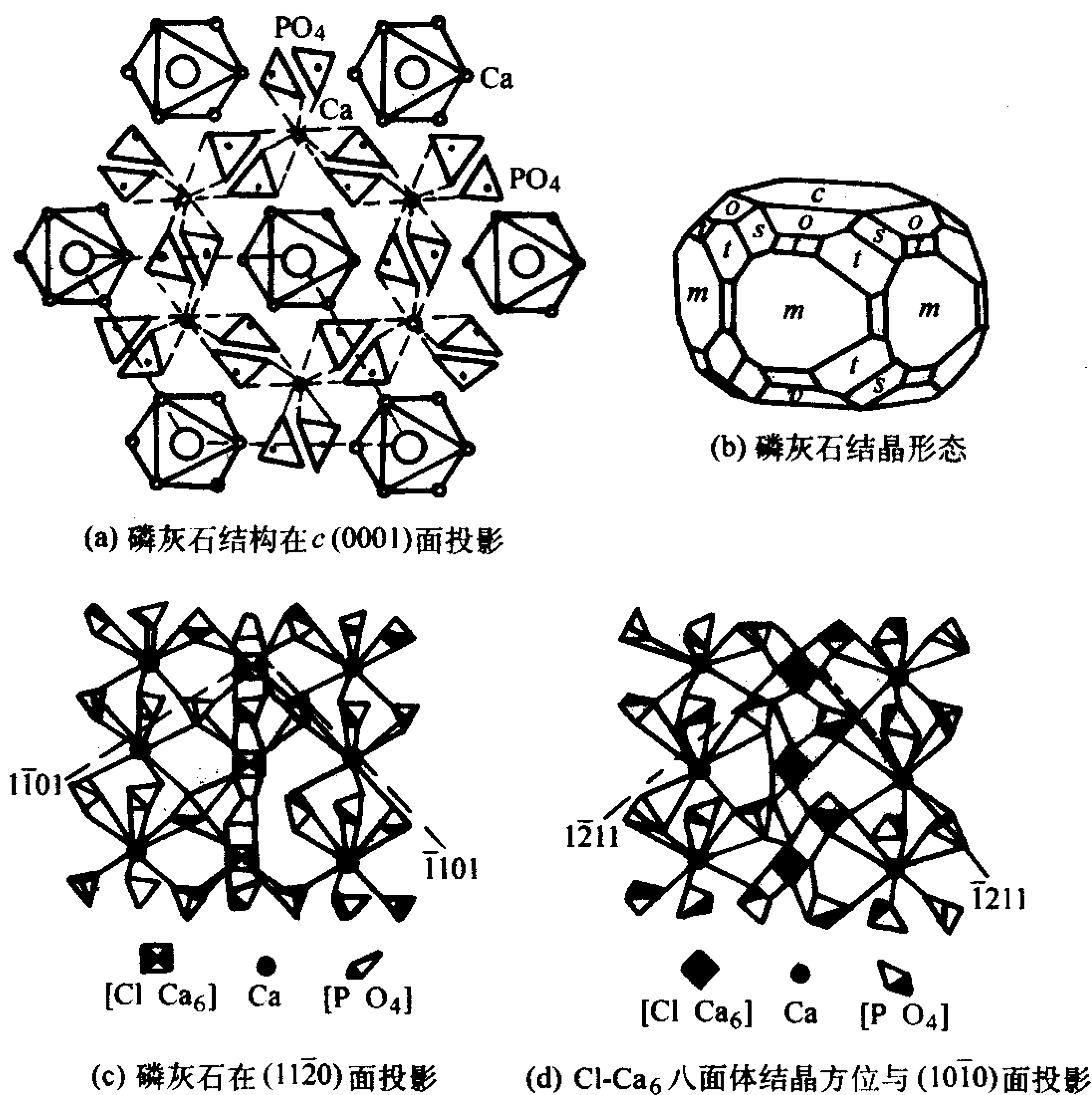
① 磷灰石　磷灰石为 $Ca_2^{4+} \cdot Ca_3^{7+}$ $[PO_4]_3$（F，Cl，OH），晶体中的络阴离子为 P—O_4 和阳离子 F—Ca_6 配位



(a) 文石结构　　(b) 文石单形显露

图 6.1-62 文石结构

八面体，八面体上的 Ca^{2+} 与邻近 4 个 P—O_4 四面体上的氧相联结，晶体结构在 c $\{0001\}$ 面的投影，见图 6.1-63a 磷灰石的晶体形态为六方柱。通常显露的单形为六方柱 $\{10\bar{1}0\}$，a $\{11\bar{2}0\}$，六方双锥 $\{10\bar{1}1\}$ 和平行双面 c $\{0001\}$，见图 6.1-63b。各族晶面的显露与 P—O_4 结晶方位密切相关，P—O_4 四面体在 c 轴方向成层分布，Ca^{2+} 位于上、下两层 6 个四面体的中间，Ca^{2+} 与阴离子形成两种结构，一种是 Ca^{2+} 与 6 个 P—O_4 四面体中 9 个顶角上的 O^{2-} 相联结，Ca^{2+} 的配位数为 9，另外，一种是由阴离子 Cl^-（F^-，OH^-）与上、下两层 6 个 Ca^{2+} 构成 F^-（或 Cl^-，OH^-）—Ca_6 阳离子配位八面体，它与上、下两层 6 个络阴离子 CaP_6O_{24} 相联结构成绕 c 轴呈六次对称分布的六边环。沿晶体 c 轴的六边环孔道中有附加阴离子（F^-，Cl^-，OH^- 等）存在。Cl—Ca_6 八面体的三次对称轴与晶轴 c 相重合，八面体顶角平分线与 m $\{10\bar{1}0\}$ 面族相交 60°，与 a $\{11\bar{2}0\}$ 面族垂直，见图 6.1-63a。络阴离子 CaP_6O_{24} 往各族晶面上联结的稳定性与络阴离子顶角上 O^{2-} 与八面体 Cl—Ca_6 顶角上 Ca^{2+} 的联结数目有关，联结数目多，则稳定性好，联结数目少则该面族的稳定性就相对较差，这族晶面就容易显露。



(a) 磷灰石结构在 c(0001) 面投影

(b) 磷灰石结晶形态

(c) 磷灰石在 $(11\bar{2}0)$ 面投影　　(d) Cl-Ca_6 八面体结晶方位与 $(10\bar{1}0)$ 面投影

图 6.1-63 磷灰石

（a）P—O_4 四面体在晶体中的结晶方位与结晶形态。根据晶体中负离子配位多面体生长基元理论模型，配位多面体在晶体中的结晶方位与晶体结晶形态密切相关，对磷酸盐晶体各族晶面的显露规律进行如下的讨论。

（b）c $\{0001\}$ 面族的显露与 P—O_4 四面体结晶方位。在 c 轴方向上 P—O_4 四面体是成层状分布的。络阴离子 CaP_6O_{24} 往 c $\{0001\}$ 面上叠合是与 Cl—Ca_6 相联结，Cl—Ca_6 八面体的面与 c $\{0001\}$ 面相平行，有 3 个 Ca^{2+} 与 6 个 CaP_6O_{24} 络阴离子当中的 3 个 P—O_4 四面体的顶角上 O^{2-} 相联结。见图 6.1-63（c）稳定性差，故 $\{0001\}$ 面族生长速率慢，容易显露。

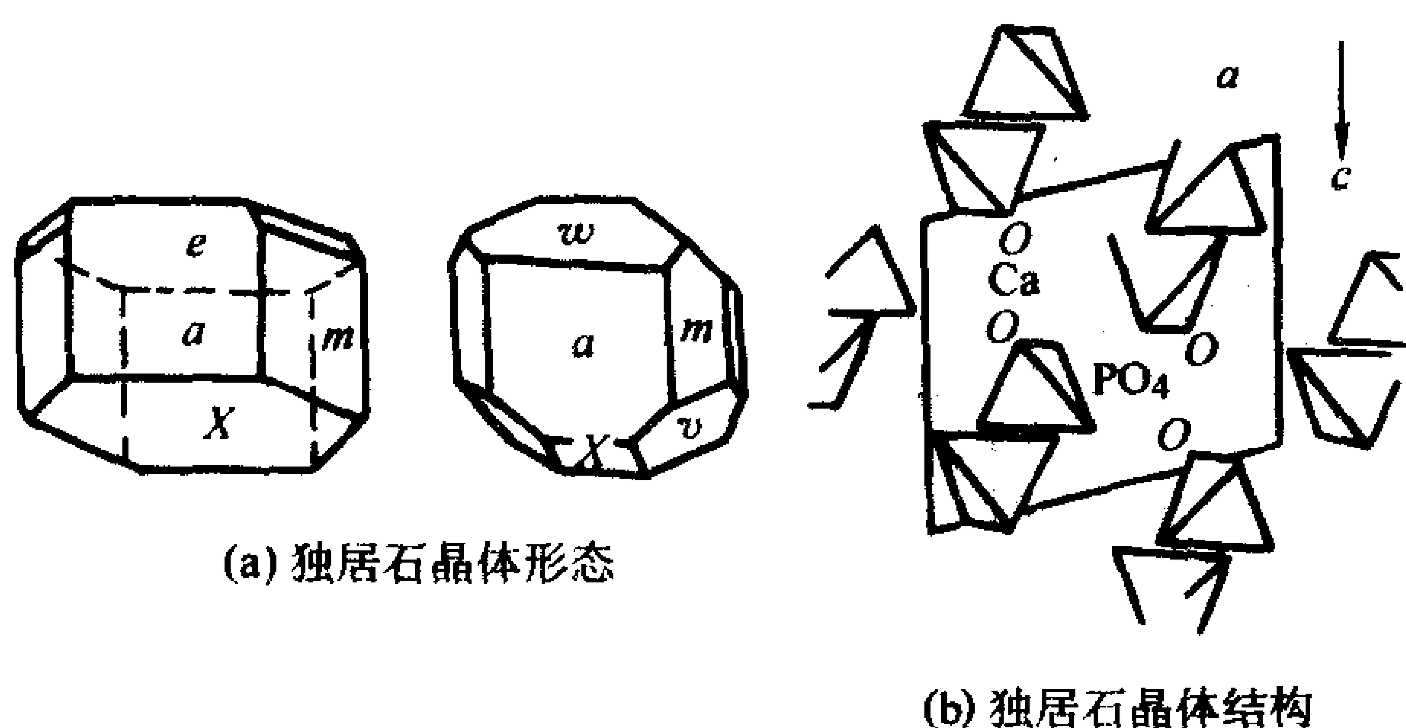
（c）六方柱 m $\{10\bar{1}0\}$，a $\{11\bar{2}0\}$ 显露与 P—O_4 四面体结晶方位。在 $[10\bar{1}0]$ 方向是 Cl—Ca_6 八面体的一个棱的法线方向，有两个 Ca^{2+} 与 1 个络阴离子（CaP_6O_{24}）相联结。$[10\bar{2}0]$ 方向八面体的 1 个顶角指向 a $\{11\bar{2}0\}$ 面族，有 3 个 Ca^{2+} 同时与两个络阴离子（CaP_6O_{24}）相联结，所以 a $\{11\bar{2}0\}$ 方向比 m $\{10\bar{1}0\}$ 方向的 Ca^{2+} 与络阴离子联结的数目多一倍。见图 6.1-63（a）。由于 Ca^{2+} 的联结数目也相应增加，故该方向联结的稳定性比 m $\{10\bar{1}0\}$ 方向高。所以 a $\{11\bar{2}0\}$ 面族的生长速率快，显露面积亦小，m $\{10\bar{1}0\}$ 面族的生长速率慢，显露概率多，面积亦大。

（d）六方锥面 o $\{10\bar{1}1\}$ 和 s $\{11\bar{2}1\}$ 显露与 Cl—Ca_6 八面体结晶方位。

从 Cl—Ca_6 八面体在晶体中的结晶方位来分析，在 $[\bar{1}101]$ 方向与 Cl—Ca_6 八面体的一个棱上有两个 Ca^{2+} 与 1 个络阴离子（CaP_6O_{24}）相联结，见图 6.1-63（c），而在 $[\bar{1}2\bar{1}1]$ 方向 Cl—Ca_6 八面体两个棱上的 3 个 Ca^{2+} 与两个络阴离子（CaP_6O_{12}）相联结，见图 6.1-63（d）。故该面族的生长速率快，显露面积小，容易消失。而 o $\{10\bar{1}1\}$ 面族因为只有两个 Ca^{2+} 与 1 个络阴离子相联结，所以该面族生长速率慢，显露面积亦大。

② 独居石　独居石（Ce^{3+}，La^{3+}…）PO_4，单斜晶系，对称型为 L^2pc，晶体常呈板状，对面 a $\{100\}$ 为板面，c $\{001\}$ 经常显露，见图 6.1-64a，晶体结构见图 6.1-64b。晶体双面 a $\{100\}$，c $\{001\}$，r $\{101\}$ 显露与晶体中 P—O_4 四面体结晶方位有关，四面体的 1 个二次对称轴与晶轴 c 平

行，四面体的 1 个棱与 c 轴垂直，四面体的 1 个顶角指向 a {100} 面，四面体的一个面与双面 r {101} 相对应。P—O_4 四面体往 {101} 面上叠合时可有 3 个顶角同时与 Ce^{3+} 相联结，在 c {001} 面有两个顶角相联结，在 a {100} 面上有 1 个顶角相联结。P—O_4 四面体在晶体各个面族联结时的稳定性顺序依次为 {101} > {001} > {100}，故晶体各个面族显露面积的大小也有明显的差异。板面 a {100} 显露面积最大，其次为 c {001}，r {101} 面族显露概率少，显露面积亦较小。在磷灰石和独居石中的络阴离子在晶体中的结晶方位与阳离子（Ca^{2+}，Ce^{3+}）在各族晶面上联结的稳定性决定了各面族的生长速率和显露程度，影响络阴离子与阳离子联结稳定性的主要因素是键角和阳离子间的距离，通常是阳离子与络阴离子的联结键角与晶面垂直，稳定性高有效线度大，联结的自由端数多，稳定性高，生长速率快，一般不容易显露。

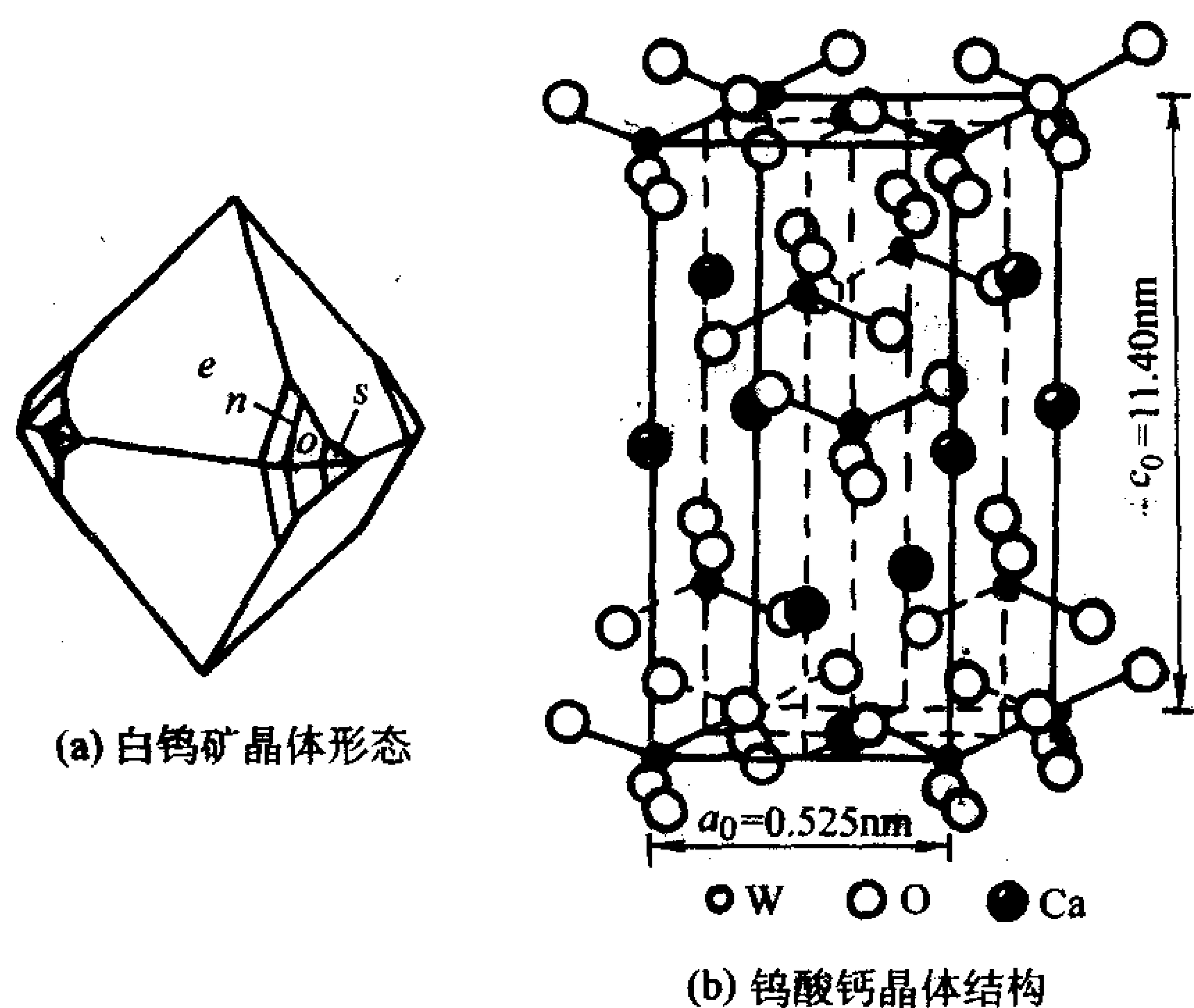


(a) 独居石晶体形态　(b) 独居石晶体结构

图 6.1-64　独居石

3）钨酸盐和钼酸盐晶体　钨酸盐和钼酸盐是由金属阳离子与钨酸根 $[WO_4]^{2-}$ 和钼酸根 $[MoO_4]^{2-}$ 化合而成的盐类。两者的结晶化学特征如下：钨酸盐和钼酸盐的基本结构基元为 W—O_4 和 Mo—O_4 四面体络阴离子，这种络阴离子四面体在晶体中沿 c 轴被压扁。四面体短的二次对称轴与晶轴 c 平行。因此，它的体积会沿 a，b 轴增大，而且它不能被 S—O_4，P—O_4，Cr—O_4 等络阴离子所代替，只有钨酸盐和钼酸盐的晶格可以相互置换，但彼此取代量也不大。

① 白钨矿（$CaWO_4$）　四方晶系，晶体中的络阴离子为 W—O_4 四面体，W—O_4 四面体是由 Ca^{2+} 联结起来的，W—O_4 四面体在晶体中的分布：有 1 个二次对称轴与晶轴 c 平行，另外两个二次对称轴与晶轴 a，b 相交 45°，沿水平方向分布，W—O_4 四面体在 c 轴方向是一个被压扁的四面体。四面体顶角上的 O^{2-} 与 W^{6+} 之间均为等距，但是键角不同，Ca^{2+} 与 O^{2-} 在 c 轴和在水平方向上与 O^{2-} 距离不同，在 c 轴方向的距离比在 a 轴方的距离远，见表 6.1-4。Ca^{2+} 与周围 W－O_4 四面体顶角上 8 个 O^{2-} 联结构成 Ca—O_8 立方体。白钨矿（$CaWO_4$）显四方双锥形，对称型 L^4PC，晶体形态见图 6.1-65a。四方双锥 {101} 面族经常显露，{111} 面族也有时显露，但显露面积一般较小，而 {001} 面族很罕见。晶体各族晶面显露与 W－O_4 四面体结晶方位和 Ca^{2+} 联结的稳定性有关。W－O_4 四面体的 1 个二次对称轴与 c 相平行，四面体的面对向 p {101}，四面体的棱与 o {111}，γ {313}，s {131} 面族相对应，见图 6.1-65（b）。四面体与 Ca^{2+} 联结时，{111} 方向线度较小，生长速率慢，故 {111}，{313} 和 {131} 面族有时显露。尽管在 [001] 方向上，Ca^{2+} 与 W－O_4 四面体顶角上的 O^{2-} 联结距离较水平方向远，但是有两个顶角往 c {001} 面叠合，另外，该方向是晶体四次螺旋轴方向，对晶体生长有促进作用。当生长基元维度较大，高度超过螺旋的螺距时，螺旋结构对晶体生长的促进作用就相应减弱。{001} 面时有显露。



(a) 白钨矿晶体形态　(b) 钨酸钙晶体结构

图 6.1-65　白钨矿晶体

表 6.1-4　CaWO4 中原子之间距离与键角

元　素	近　邻	距离与键角
Ca	40	2.44
	40	2.48
	40（W_4^{2-}）	1.78
W	40	2.91
	< O_1 – W – O_2	113°27′
	< O_1 – W – O_2	107°56′

② 钼酸铅 Pb $[MnO_4]$　晶体结构与 $CaWO_4$ 相同，晶体中 Mo－O_4 四面体和 Pb^{2+} 在晶体中各个面族相联结与 Ca^{2+} 和 W－O_4 在面上的联结情形相同，所以钼酸铅晶体的结晶形态与白钨矿（$CaWO_4$）情况是非常相似的，见图 6.1-66。

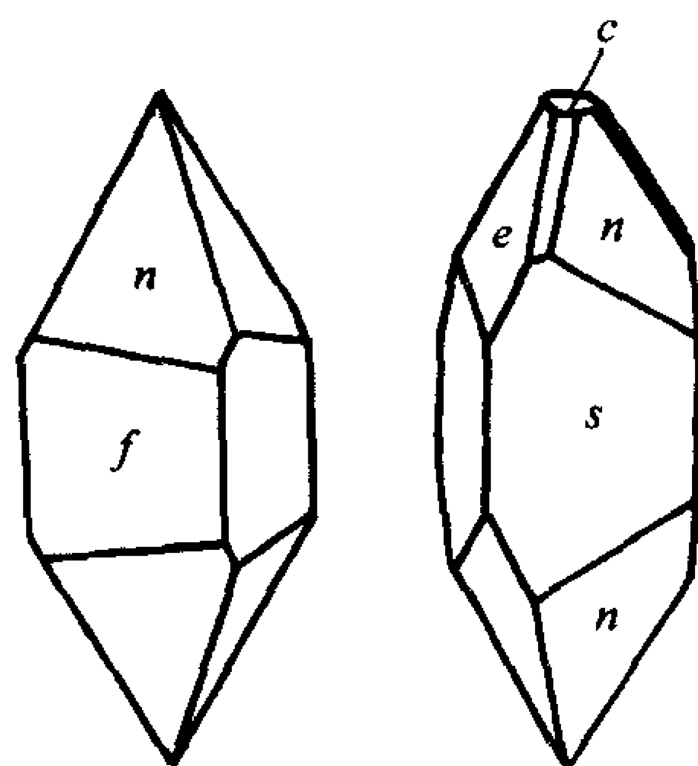


图 6.1-66　钼酸铅晶体形态

4）硼酸盐类晶体　该类晶体的基本结构基元为 B－O_3 三角形和 B－O_4 四面体，B－O_3 三角形中 B－O 间距为 0.137 nm，B－O_4 四面体中的 B－O 间距为 0.147 nm，根据 B－O_3 三角形和 B－O_4 四面体单独存在和相互间联结方式的不同，还可以划分为五种类型，即岛状络阴离子、环状络阴离子、链状络阴离子、层状络阴离子、架状络阴离子，见图 6.1-67。

① 偏硼酸钡 $[BaB_2O_4$（β-BBO）$]$　该晶体属三方晶系，显露的单形：菱面体 R {10$\bar{1}$2}、{10$\bar{1}$4}，三方柱面 m_1 {10$\bar{1}$0}，m_2 {01$\bar{1}$0} 和六方柱 a {11$\bar{2}$0}，见图 6.1-68a。晶体中的络阴离子为 B_3－O_6 三联环，三联环的结晶方位与晶体柱面显露程度密切相关，见图 6.1-68b。B_3－O_6 三联环往界面上叠合是三联环上的 O^{2-} 与界面上 Ba^{2+} 相联结，B_3－O_6

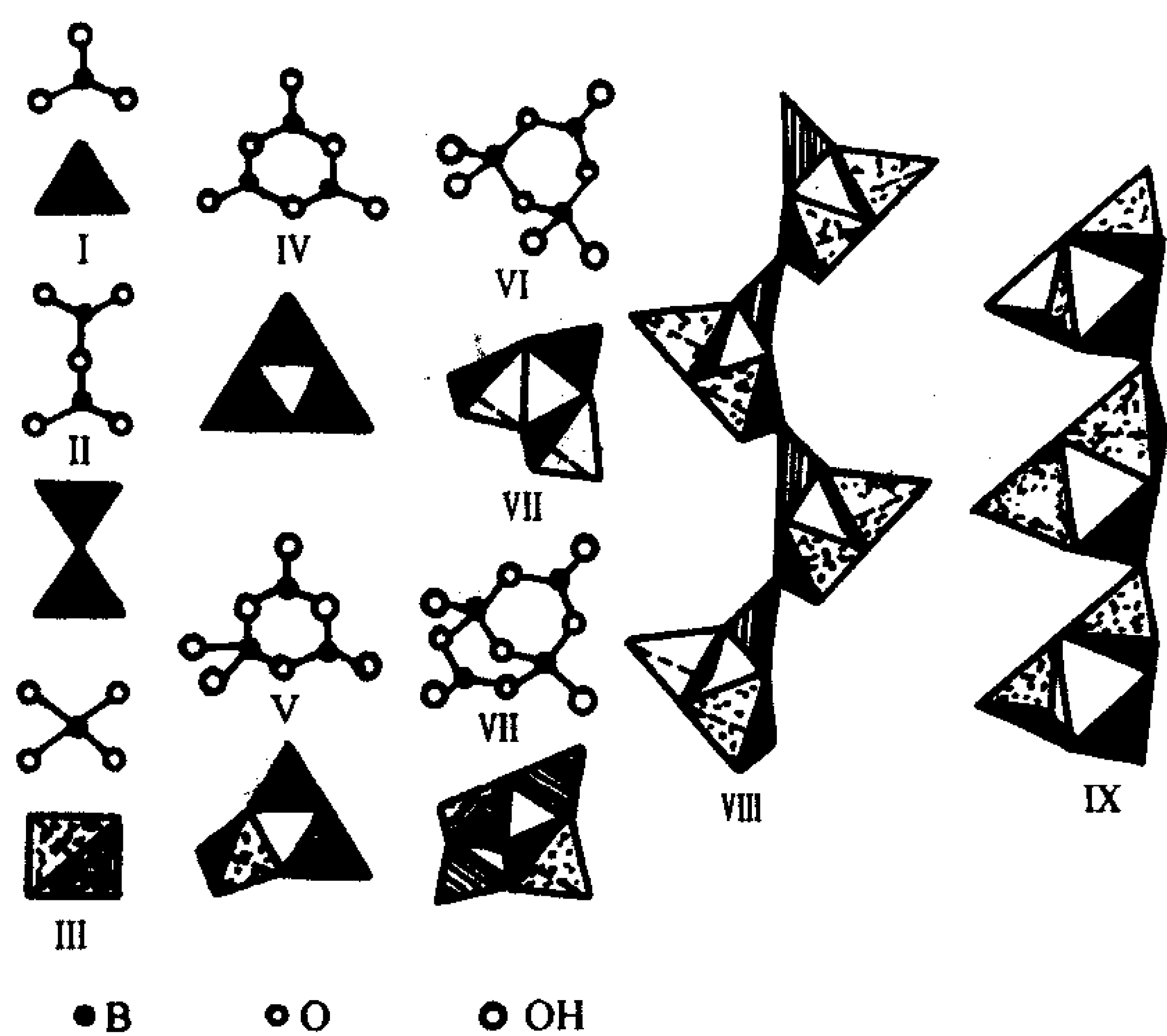


图 6.1-67 硼酸盐结构中几种络阴离子

环往晶体三方柱 m {10$\bar{1}$0} 面上与 Ba^{2+} 相联结时有两个氧同时相联结，两个 B—O 键与 m {10$\bar{1}$0} 面之间的夹角为 30°，成对称联结，稳定性高，往柱面 m_2 {01$\bar{1}$0} 上联结时，是 B_3-O_6 三联环上的一个氧与 Ba^{2+} 相联结，B—O 键与 m_2 面垂直，故稳定性不如 m_1 面族，所以显露程度比 m_1 面族大。B_3-O_6 三联环往六方柱 a {11$\bar{2}$0} 面族上联结时，只有 1 个氧与该面上 Ba^{2+} 相联结，B－O 键与 a 面斜交 30°，显然最不稳定，故该面族显露面积最大。B_3-O_6 往菱面 R {10$\bar{1}$2} 和 r {$\bar{1}$014} 面上联结见图 6.1-68c。从图中可以看出，在 c 轴方向 Ba^{2+} 位于两个 B_3-O_6 环层之间，但并不居中而是靠近上方，显示出晶体的极性结构，正极面为 c {0001}。r {$\bar{1}$014} 面与 c {0001} 面间 16°33′，R {10$\bar{1}$2} 与 C 轴的夹角为 30°36′。显然，正极面 c {0001} 面对 B_3-O_6 往菱面 r {$\bar{1}$014} 上联结时的稳定性要比往菱面 R {10$\bar{1}$2} 族上联结时的稳定性要高，所以 r {$\bar{1}$014} 面族的显露面积比 R {10$\bar{1}$2} 要小。

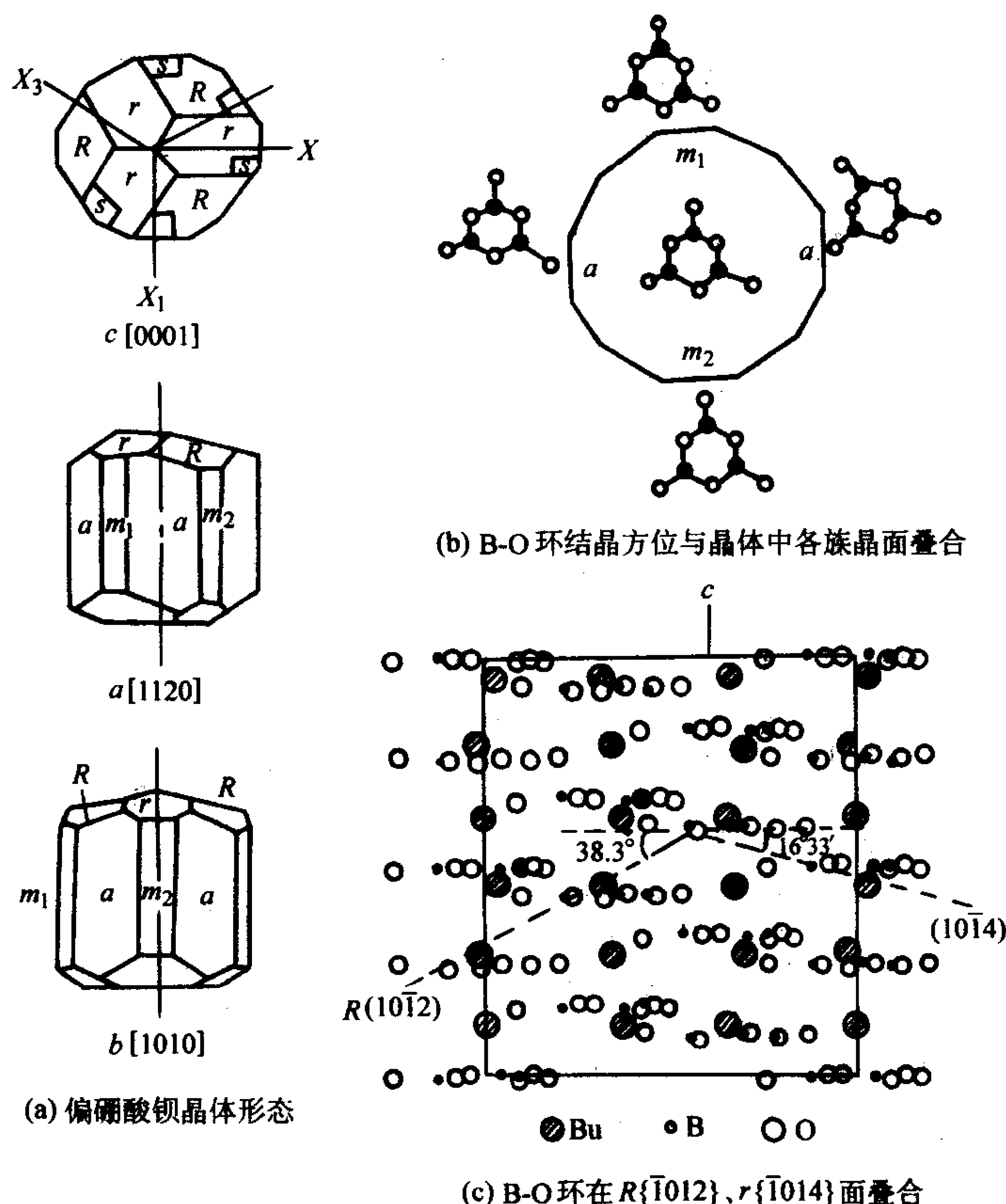
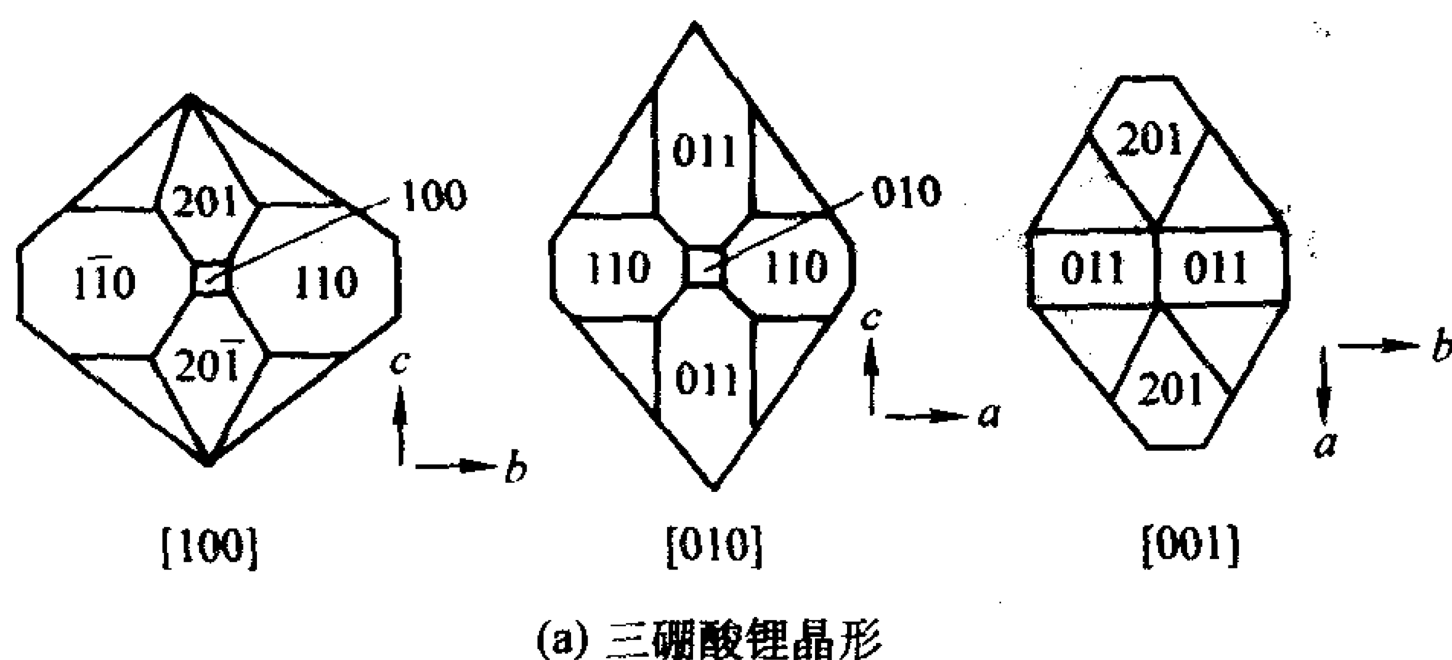


图 6.1-68 偏硼酸钡晶体

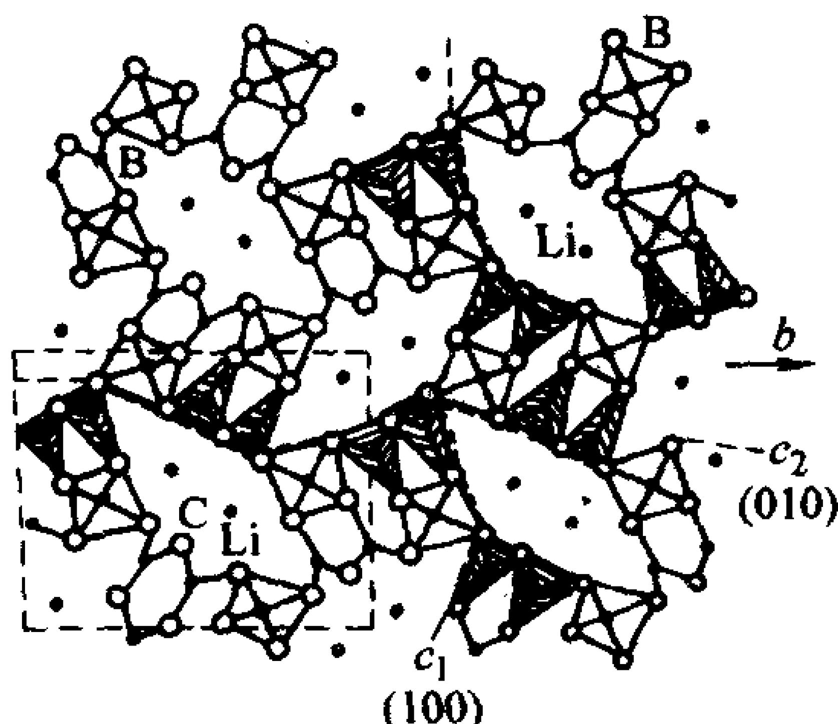
② 三硼酸锂 [LiB_3O_5 (LBO)] 晶体显露的单形：双面 a {100}，b {010}，见图 6.1-69a。晶体中的络阴离子 $B-O_3$ 三角形和 $B-O_4$ 四面体，由两个 $B-O_3$ 三角形和一个 $B-O_4$ 四面体构成了络阴离子 (B_3O_7) 正、负相接，构成与晶轴 a 和 b 两上方向上的弯曲链状构造，对向 (100) 和 (010)，见图 6.1-69b。故晶体双面 a {100} 和 b {010} 显露面积均小。

5) 硫酸盐晶体 硫酸盐类晶体是由硫酸根和金属阳离子相化合所构成的盐类，硫酸盐晶体中的基本结构单元是络阴离子 $S-O_4$ 四面体，它与 $C-O_3$ 和 $N-O_3$ 三角形截然不同，$S-O_4$ 四面体是 4 个氧围绕 S^{6+} 而形成的四面体，从其几何性质而言，在空间具有等轴性，也就是说：四面体的各个边长度是相等的，所以硫酸盐类晶体的形状常为等轴状、厚板状和短柱状。

① 石膏 ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) 单斜晶系结构见图 6.1-70a。$S-O_4$ 四面体与 Ca^{2+} 联结，构成双层结构，H_2O 分子分布于双层结构之间。Ca^{2+} 配位数为 8，除了与相邻的 $S-O_4$ 四面体 6 个氧相联结之外，还有两个与 H_2O 分子相联结，在 [100] 方向 $S-O_4$ 四面体的 1 个棱上、两个顶角上的 O^{2-} 同时与 Ca^{2+} 相联，稳定性高。在 [010] 方向上，$Si-O_4$ 四面体的二次对称轴与 b 轴平行，两层四面体以棱相对应，每个四面体的侧面一个棱两个顶角上 O^{2-} 与 Ca^{2+} 相联，两层之间四面体是由 H_2O 来联结的。显然，在该方向上，$S-O_4$ 四面体联结的稳定性差。但在 [110] 方向，两层 $S-O_4$ 四面体中有 1 个四面体的一个顶角 O^{2-} 与 Ca^{2+} 相联结，而另一个四面体有两个顶角 O^{2-} 与 Ca^{2+} 相联结，故该面族的稳定性比



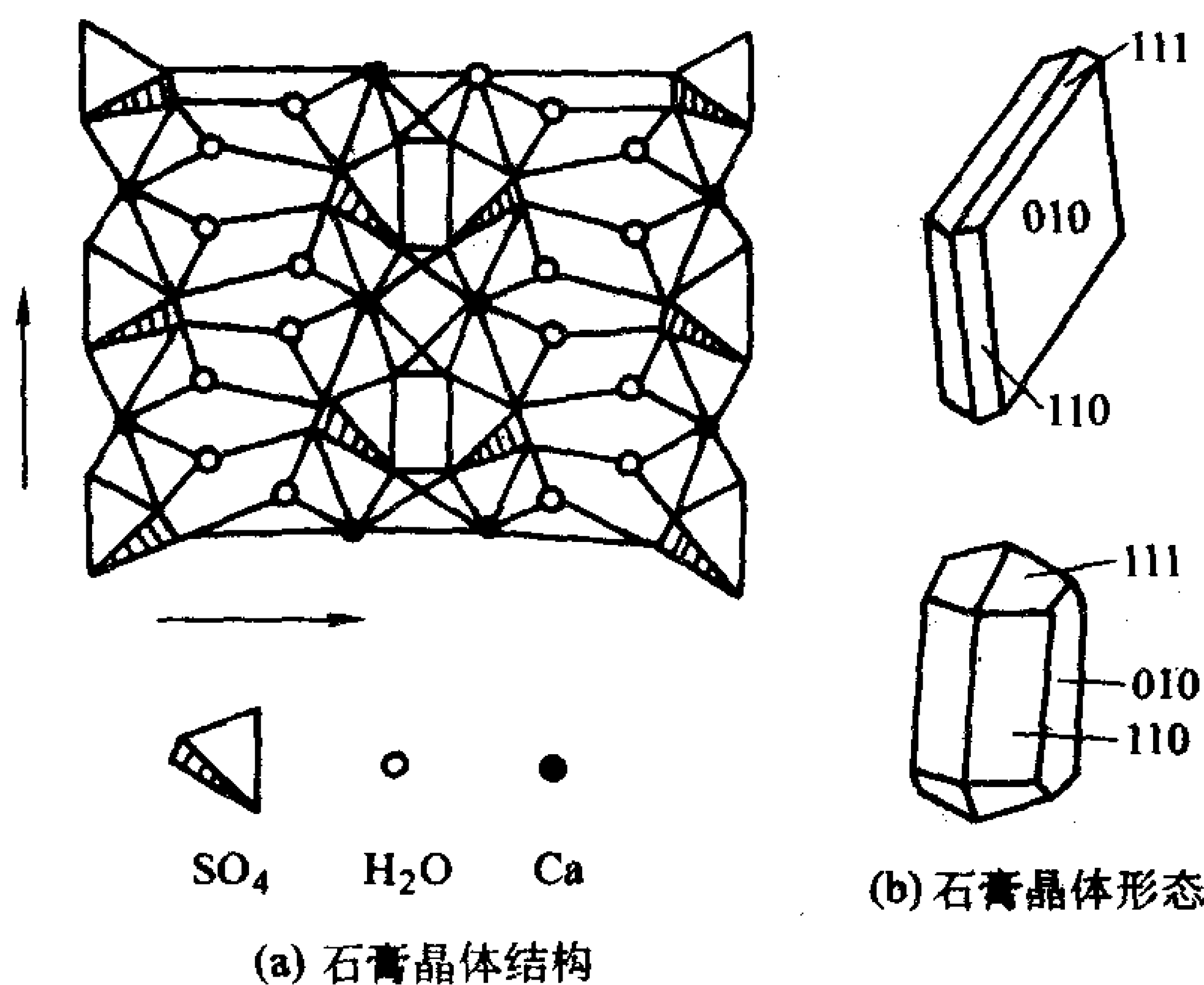
(a) 三硼酸锂晶形



(b) 三硼酸锂结构在 c (001) 面投影

图 6.1-69　三硼酸锂晶体

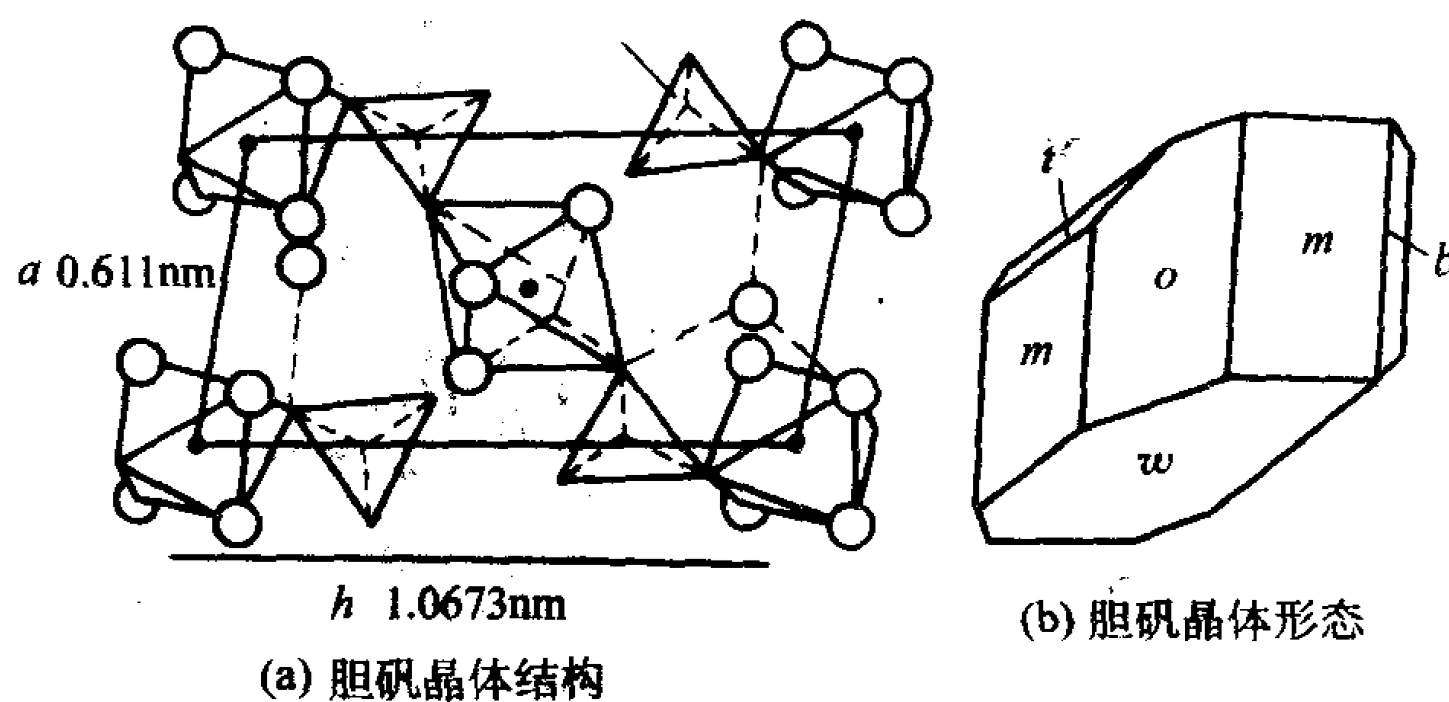
[010] 面为高。晶体中单形的显露见图 6.1-70b，因为 S-O_4 四面体在 [010] 方向上联结时的稳定性较差，所以 {010} 面的显露面积较大，晶体常呈板状。在 [100] 方向上，四面体的两个顶角同时得以相联，稳定性高，所以对面 *a* {100} 从未见显露，[110] 方向 S-O_4 四面体联结的稳定性较高，所以对面 *n* {110} 的显露面积也较小。



(a) 石膏晶体结构　(b) 石膏晶体形态

图 6.1-70　石膏晶体

② 胆矾 ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)　三斜晶系，晶体结构见图 6.1-71a，Cu^{2+} 被 4 个 H_2O 分子包围，还与两个 S-O_4 四面体中两个顶角上的 O^{2-} 相联，构成 Cu—O_2 $(OH)_4$ 八面体，还有 1 个 H_2O 分子分布于四面体与八面体之间，以极微弱的氢键与 O^2 相联结。在 [100] 方向上，二分之一的 S-O_4 四面体有两个顶角上的 O^{2-} 与 Cu^{2+} 相联，其余二分之一的 S-O_4 四面体只有一个顶角上的 O^{2-} 与 Cu^{2+} 相联，另一个顶角上 O^{2-} 与 H_2O 分子相联，在 [010] 和 [110] 方向上的 S-O_4 四面体与 Cu^{2+} 相联结的情况与 [100] 方向相近，故在晶体单形的显露上也得到体现，见图 6.1-71b。这三族晶面 {100}，{010} 和 {110} 显露的面积也都相似。由于 H_2O 分子与 S-O_4 四面体四面体键角很容易改变，而且四面体与 Cu—O_2 $(OH)_4$ 八面体联结时的不对称导致晶体对称性的降低。由此可见，晶体结晶形态还与络阴离子联结键角的变化有关。因为键角变化直接影响络阴离子结晶方位的改变，而络阴离子结晶方位的改变影响到晶体的结晶形态。



(a) 胆矾晶体结构　(b) 胆矾晶体形态

图 6.1-71　胆矾

6) 硅酸盐类矿物　硅酸盐类矿物的结构与结晶形态所包括的内容十分丰富，基本结构基元为 Si-O_4 四面体，四面体之间的联结形式和结晶方位与晶体的结晶形态密切相关。由于四面体在晶体中的存在形式不同，可以是孤立四面体或者是由顶角相联结形成各种复杂的岛状、环状、链状、层状和架状等。晶体的结晶形态与 Si-O_4 四面体在晶体中的结晶方位关系，叙述如下。

① 链状硅酸盐晶体

(a) 辉石 (Mg, Fe, Al) [(Si, Al)$_2O_6$]

(b) 角闪石 (Mg, Fe) (Al, Fe) [(Si, Al)$_4O_{11}$]$_2$ $(OH)_2$

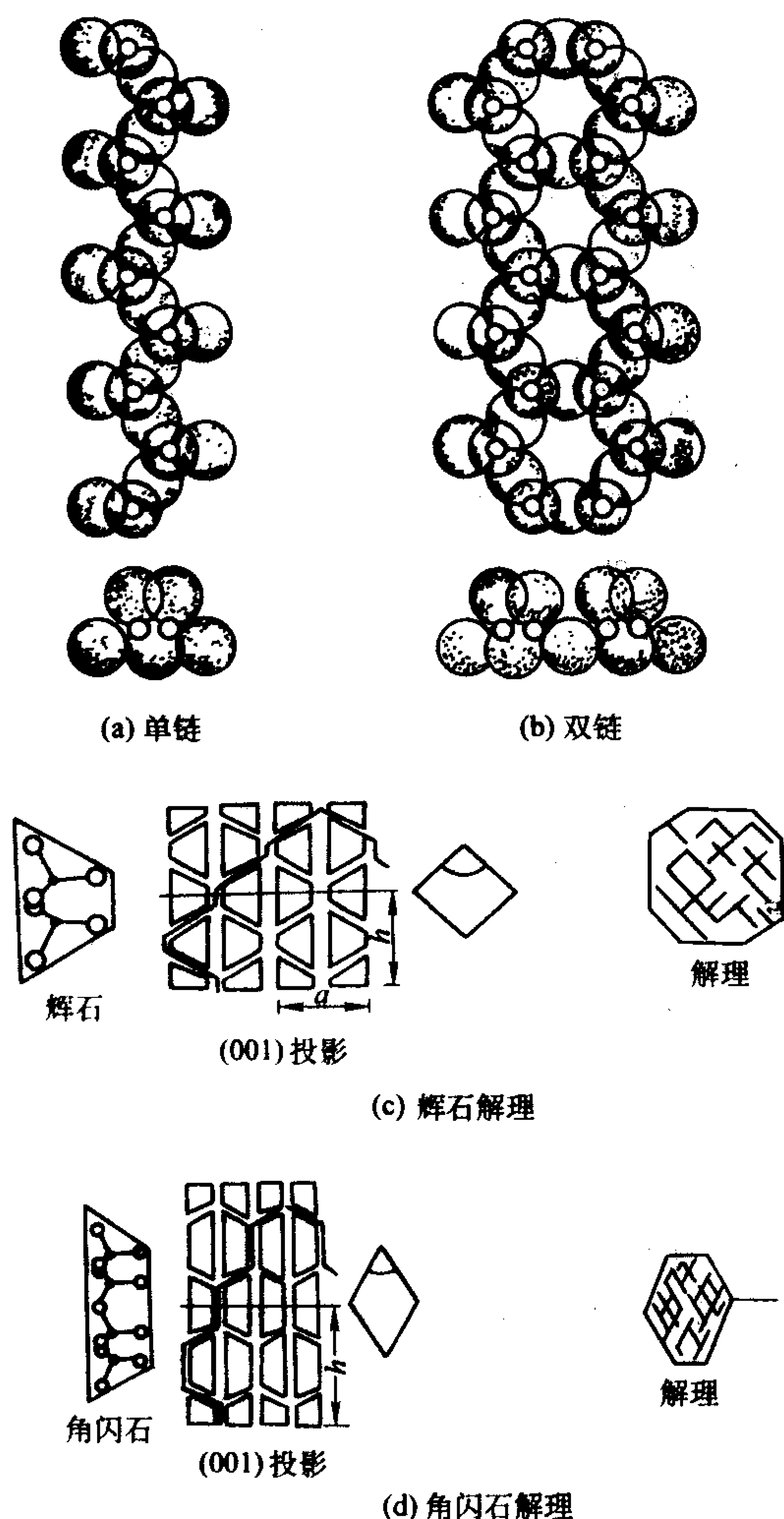
两者都是由 Si-O_4 四面体构成的单链 $(SiO_4)_n^{4-}$ 和双链 $(Si_4O_{11})_n^{6-}$ 组成的，通常晶体是沿着一个方向延伸的，这是由于键链延长方向 Si—O—Si 的结合具有不完全极化的性质，引力较强的缘故，见图 6.1-72a、b。存在于键链之间的阳离子，一般是配位数较高、电价较低的（例如，Mg 是两价的，配位数为 6），阳离子和阴离子间的引力较弱。由此可见，晶体的结晶形态与解理和 Si-O_4 四面体链的分布有直接的关系，见图 6.1-72c、d。辉石中 Si-O_4 四面体是单链结构，键的分布方向是晶面解理方向。角闪石为双链结构，晶体的显露面与解理面和四面体链方向一致。与四面体棱相平行。在硅酸盐类矿物中，晶体解理大都是沿着 SiO_4 四面体链的方向，如高岭石、叶蜡石、云母等。

(c) 硅灰石 Ca_3 [Si_3O_9] 三斜晶系，对称型 C，SiO_4 四面体以顶角相联，构成一维连续单链，与 *b* 轴平行，Si_3O_9 链每间隔 3 个四面体重复一次，Ca^{2+} 为六配位，形成 Ca-O_6 八面体，八面体以棱相连，形成单链，见图 6.1-73a。四面体和八面体在 *a*，*b*，*c* 轴方向均没有对称轴，Ca-O_6 八面体的面与 {100} 面族平行，{001} 面族顽强显露，晶体呈板状，沿 *b* 轴连续延伸，见图 6.1-73b。

② 层状硅酸盐晶体

(a) 高岭石 (Al_4) [(Si_4O_{10}) $(OH)_8$]　该晶体属三斜晶系，对称 L 或 P，由 Si-O_4 面体组成 Si_4-O_{10} 络阴离子层，联结 1 个 Al^{3+} 后，形成八面体 $(OH)_6$-Al_4-$(OH)_2O_4$ 层，{001} 面族显露，晶胞边界即是四面体顶角，见图 6.1-74。

(b) 白云母 {KAl_2 [$(AlSi_3O_{10})$] $(OH \cdot F)_2$}　晶体结构：云母结构单元中包括两层 Si—O_4 四面体，在两层中间有一层八面体，四面体与八面体是以顶角相接，见图 6.1-75a、b。每层结构基元之间是以 SiO_4 四面体的面为界，所以在云母中沿 (001) 面极易解理。从 SiO_4 四面体在云母中的结晶方位可以清楚地看出，在 [010] 方向两个四面体是以顶角相联结构成 Si_2O_7 络阴离子，四面体的面对向 {010} 面，该向生长速率慢经常显露。Si_2O_7 络阴离子在 {1$\bar{1}$0}、{110} 面上方位与 {010} 面相同，故生长速率亦慢，是属



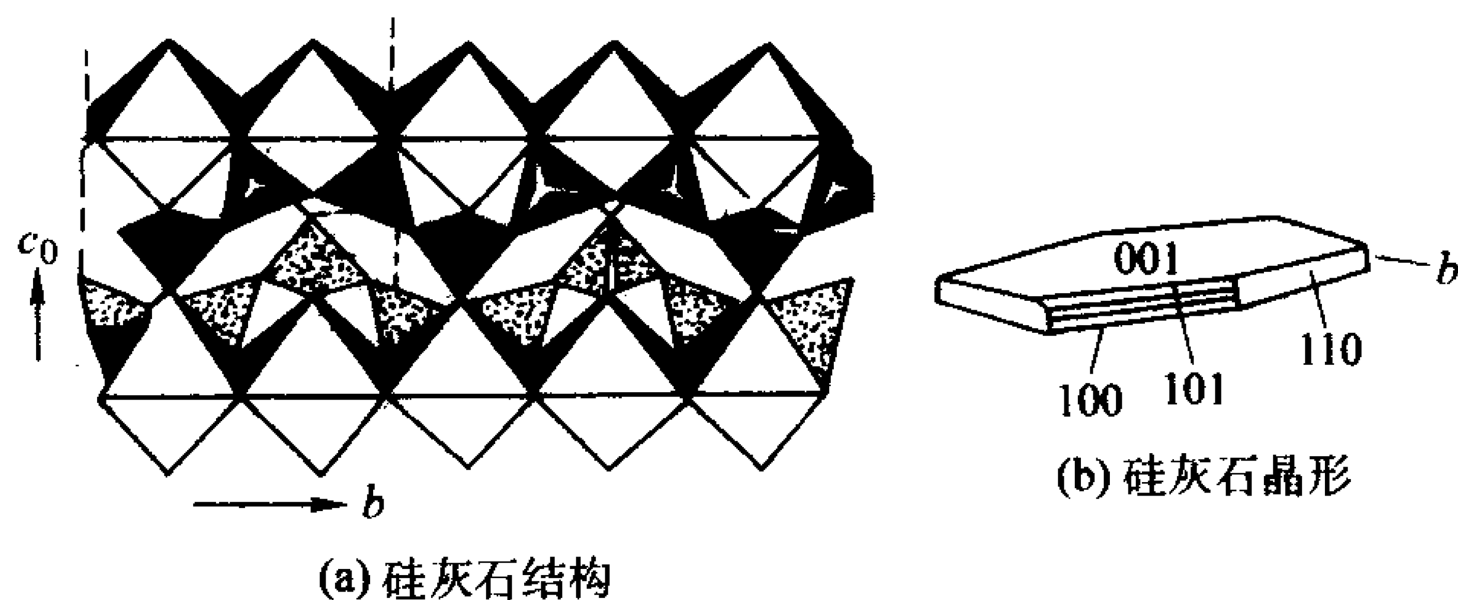
(a) 单链　　(b) 双链

(c) 辉石解理

(d) 角闪石解理

图 6.1-72 角闪石

于稳态显露面。Si—O_4 四面体（Si_2O_7 络阴离子）顶角对向



(a) 硅灰石结构　　(b) 硅灰石晶形

图 6.1-73 硅灰石

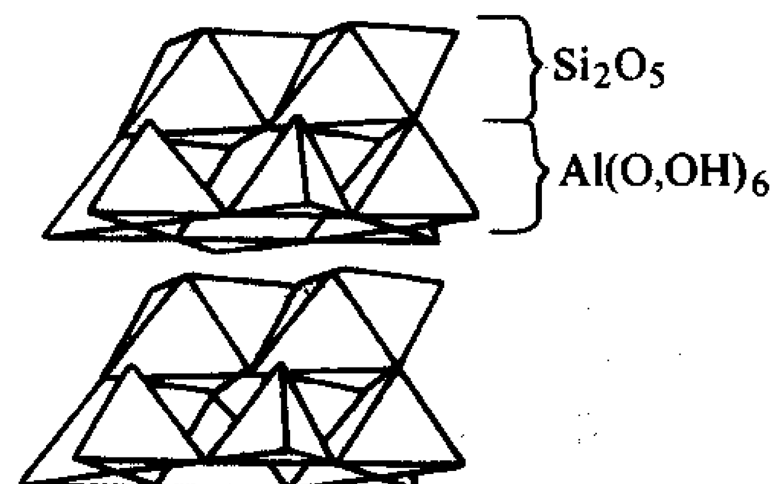
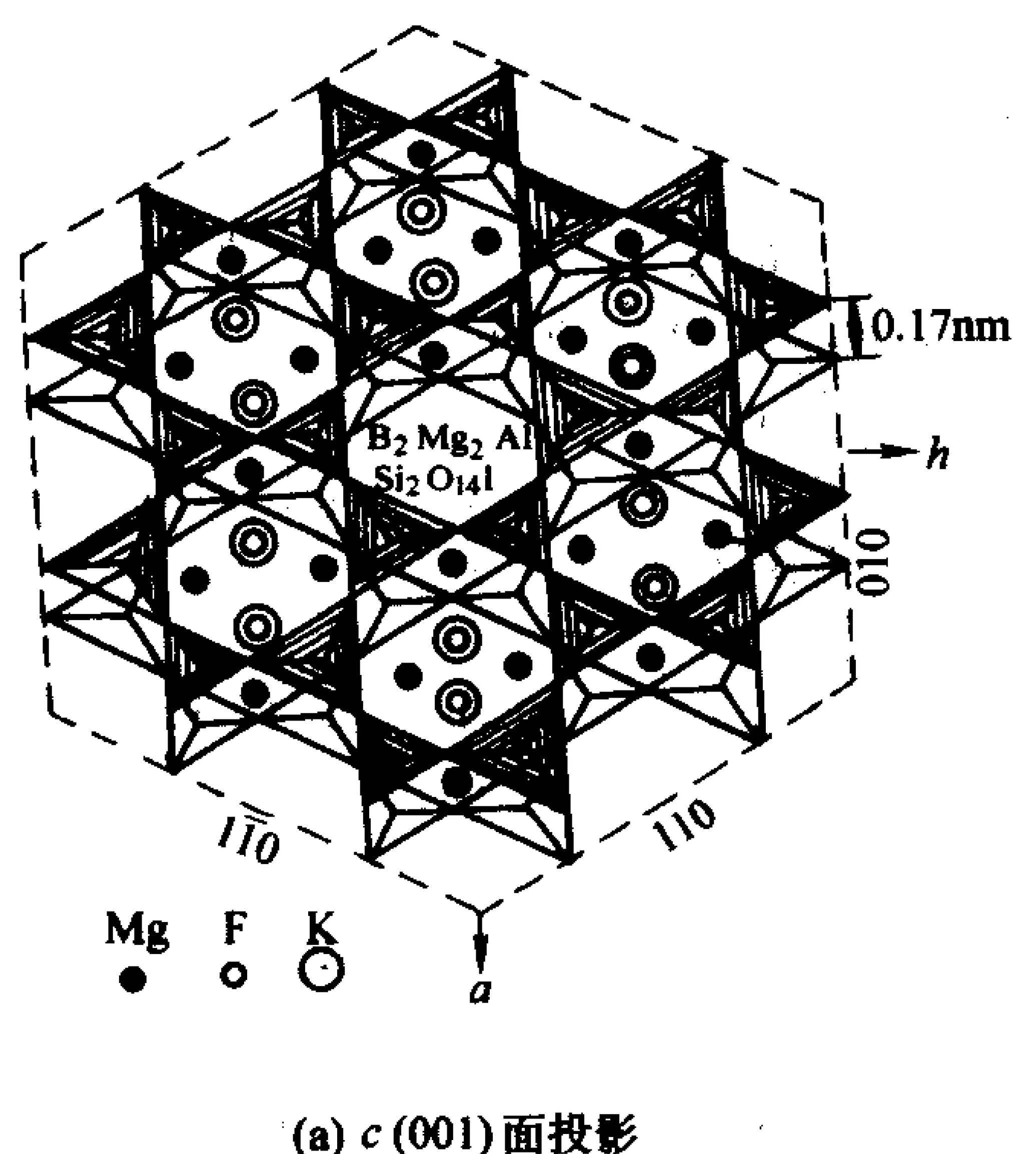


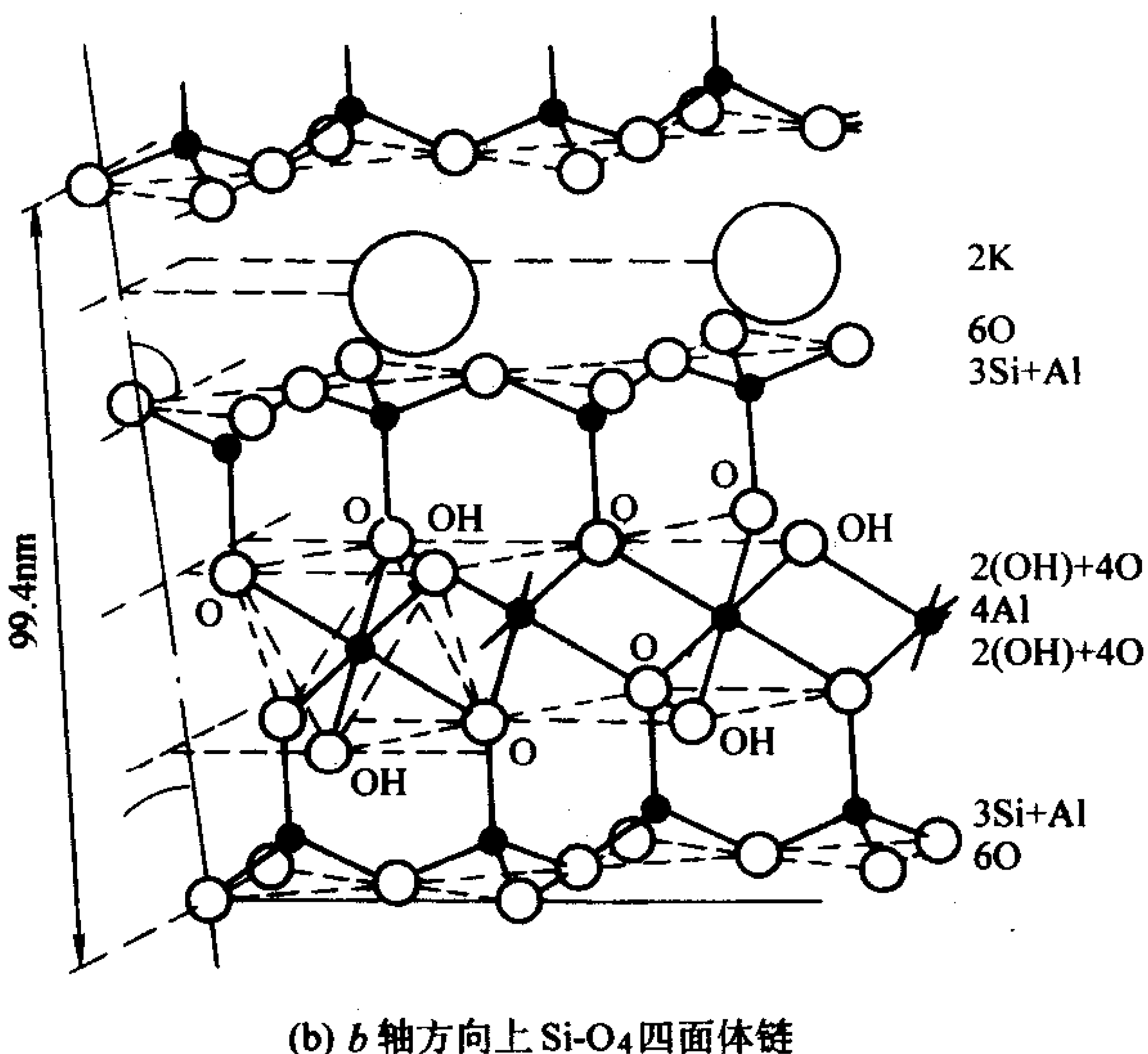
图 6.1-74 高龄石结构

{100} 面，Si—O_4 四面体在［100］方向以顶角相联结构成为 *a* 轴平行链状结构，故 {100} 面生长速率快从未见显露。

③ 岛状硅酸盐晶体　岛状硅酸盐中的络阴离子有 Si－O_4，Si_2－O_7，Al－O_4 和 Al－O_6。它们是由阳离子把这些孤立络阴离子联结起来或络阴离子相互联结构成各种矿物。由于 Al－O 和 Si－O 络阴离子并存就形成了同质异构体：蓝晶石、红柱石和硅线石。该族化学组成：Al_2SiO_5，其中 Si—O 都为四面体，而 Al－O 配位情况则不同，在蓝晶石中，Al－O 为六配位；红柱石中，Al－O 为五配位；硅线石中，Al－O 一半为六配位，一半为四配位。这几种络阴离子基元在晶体中都是以顶角相联结。晶体的结晶形态与这些络阴离子结晶方位和联结方式有关。由阳离子把络阴离子联结起来的晶体，其各个面族的显露与阳离子在晶体中分布和在各个面族上的密度有关。现将蓝晶石的同质异构体红柱石、矽线石以及由阳离子联结络阴离子的晶体—锆石和石榴子石分述如下。



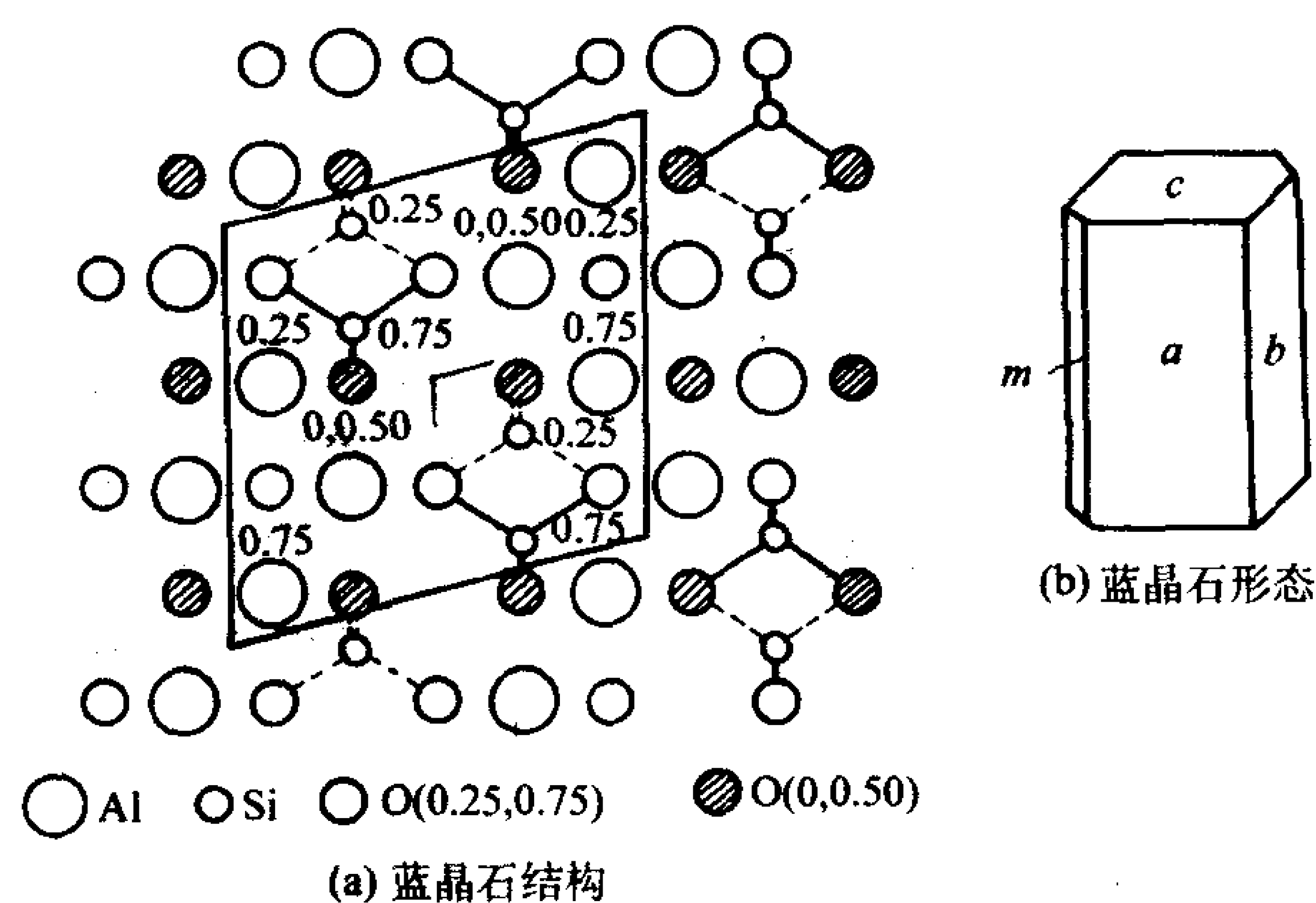
(a) *c* (001) 面投影



(b) *b* 轴方向上 Si-O_4 四面体链

图 6.1-75 云母结构

(a) 蓝晶石　该晶体属三斜晶系，晶体中负离子配位多面体有两种结构型，一种是 Al－O_6 八面体，另一种是 Si－O_4 四面体，这两种结构基元在晶体中的结晶方位与分布与晶体各面族的发育程度密切相关，它直接影响晶体的结晶形态，蓝晶石的晶体结构和结晶形态，见图 6.1-76a、b。从一个晶胞范围分析，晶体的一个晶胞包含 4 个 Si 和 6 个 Al，Al－O_6 八面体构成晶体结构的基本单元，根据 Al，Si 在各个面族的排列方向可以划分为 4 个层次，从每个层次中可以看出；Al－O_6 八面体和 Si－O_4 四面体之间的联结关系，Al－O_6 八面体之间是以棱相联结，而 Si－O_4 四面体是以顶角和



(a) 蓝晶石结构　　(b) 蓝晶石形态

图 6.1-76　蓝晶石

棱与八面体相联结，因为蓝晶石属于三斜晶系，对称程度低，故晶体中负离子配位多面体的结晶方位（面、角、棱的方位）与晶体的结晶形态（面、角、棱）是不平行的，所以只能按照 $Al-O_6$ 八面体在晶体中的方位（显露的棱、角和自由端的数目）来分析各族晶面的生长速率。一般则八面体顶角正对向的晶面族生长速率常较快，棱所正对着的面族生长速率次之，以八面体的面正对着的晶面族生长速率最慢。从八面体在晶面上显露程度的角度来分析，八面体的顶角所对向的面族有 4 个棱和 5 个自由端在轴向显露，八面体的二次对称轴所正对着的面族中有 5 个棱和 4 处自由端显露。由于晶面生长速率与八面体自由端数目和棱在该面上所显露的数目来分析，故当自由端数目多时，该面族的生长速率就快，棱显露数目多时，则该面族的生长速率就较慢。这样就可以根据蓝晶石中 $Al-O_6$ 八面体推导出晶面的生长速率。另外，影响各族晶面生长速率的还有 $Si-O_4$ 四面体。在各族晶面上所显露的棱、角自由端数目，统计结果列于表 6.1-5。从表中可以看出，蓝晶石晶体中各族晶面的生长速率与八面体的晶棱和自由端所显露的数目之间的关系。另外，$Si-O_4$ 四面体在各族晶面上所显露的自由端数目和晶棱数目也有明显的影响。具体简述如下。

表 6.1-5　蓝晶石晶体中（$Si-O_4$）四面体、（$Al-O_6$）八面体在各个面族上的显露（单位晶胞）

晶面	Al Si 层位	个数 Al	个数 Si	Al，Si 配位多面体自由端数 (Al)	Al，Si 配位多面体自由端数 (_Si)	显露的棱 八面体 (Al)	显露的棱 四面体 (_Si)	显露的角 八面体 (Al)	显露的角 四面体 (_Si)
(100)	1	2	0	8	0	10	0	0	0
	2	1	2	4	4	5	4	0	0
	3	1	2	4	4	5	4	0	0
	4	2	0	8	0	10	0	0	0
合　计		6	4	24	8	30	8	0	0
(010)	1	1	0	5	0	4	0	1	0
	2	1	2	5	4	4	6	1	0
	3	2	0	10	0	8	0	2	0
	4	1	2	5	4	4	6	1	0
	5	1	0	5	0	4	0	1	0
合　计		6	4	30	8	24	12	6	0
(110)	1	1	0	3	0	3	0	0	0
	2	2	0	6	0	6	2	0	0
	3	2	4	6	16	6	8	0	0
	4	1	0	3	0	3	0	0	0
合　计		6	4	18	16	18	8	0	0
(1$\bar{1}$0)	1	1	0	3	0	3	0	0	0
	2	4	0	12	0	12	0	0	0
	3	1	4	3	16	3	8	0	0
合　计		6	4	8	16	18	8	0	
(001)	1	4	2	16	6	20	6	0	0
	2	2	2	8	6	10	6	0	0
合　计		6	4	24	12	30	12	0	0

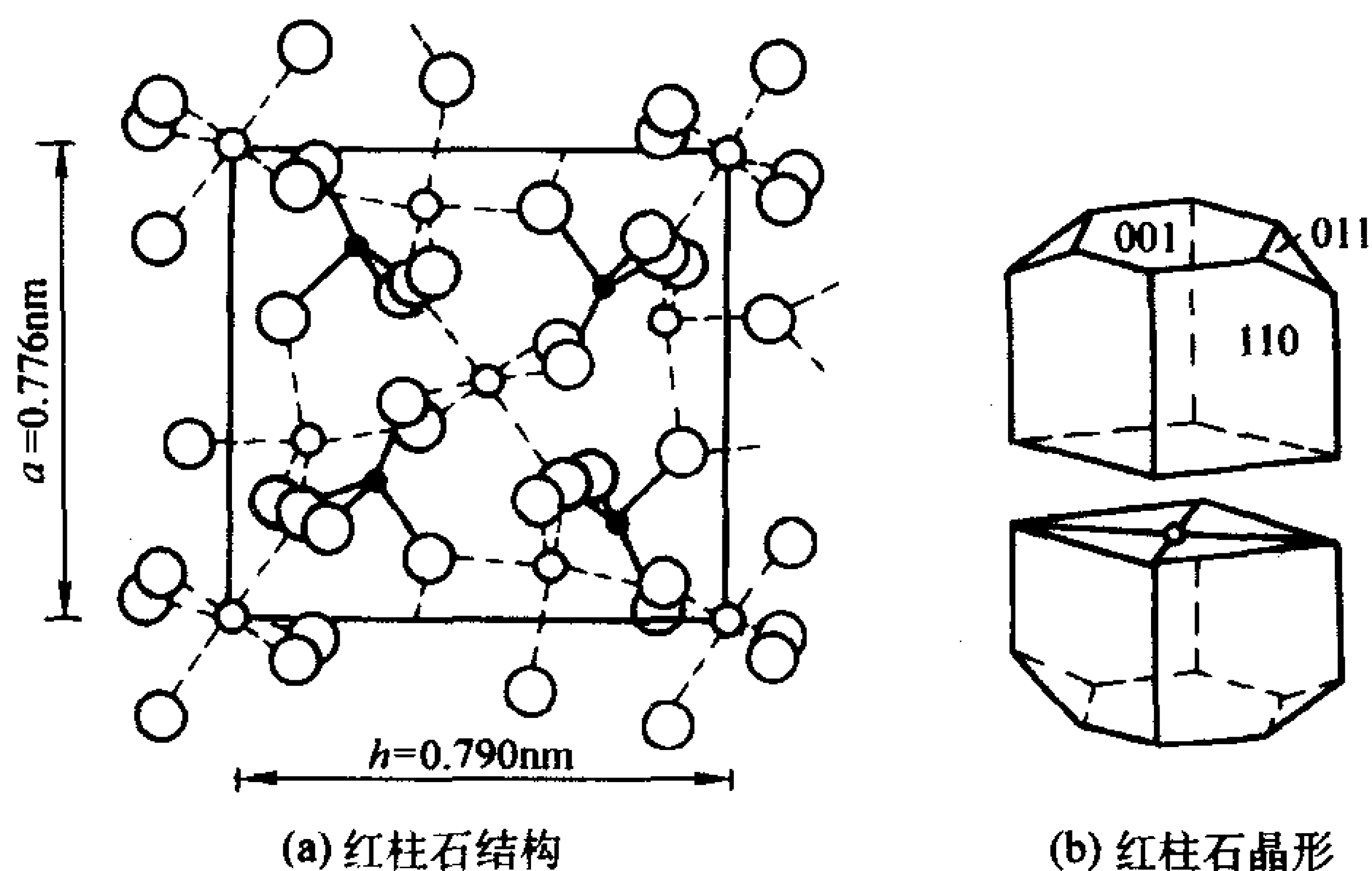
a）从 $Al-O_6$ 八面体的棱和自由端在各族面上所显露的数目可以看出，八面体的棱在（100）面共有 24 个自由端和 30 个棱显露，自由端的数目少于棱的数目。所以该面族应该是生长速率较慢的易显露面族；而（010）面有 24 个棱和 30 个自由端显露，所以（010）面族的生长速率比｛100｝面族的为快，故其显露的面积亦小。在（110）和｛1$\bar{1}$0｝两个面族中，$Al-O_6$ 八面体所显露的棱和自由端数目相等，故这两个面族的生长速率基本相同，显露的面积大小亦相近似。

b）从 $Si-O_4$ 四面体的角度来分析，晶体中配位多面体的结晶方位与晶体各个面族生长速率之间的关系。四面体在（100）和（010）面所显露的自由端均为 8 个，故对两者生长速率的影响基本相等。四面体在（110）和｛1$\bar{1}$0｝两个面族均有 16 个自由端，显然这是影响这两族晶面的生长速率比（100）和｛010｝面生长速率快的又一个原因。

c）*c*｛001｝面族上的 $Al-O_6$ 八面体分为上、下两层，共有 30 个棱和 24 个自由端，与｛100｝面族相同，但是由于 $Si-O_4$ 四面体在该面族有 12 个自由端显露，而在（100）面

族只有8个自由端显露，所以该面族的生长速率比（100）面的要快，故晶体常呈长柱状。

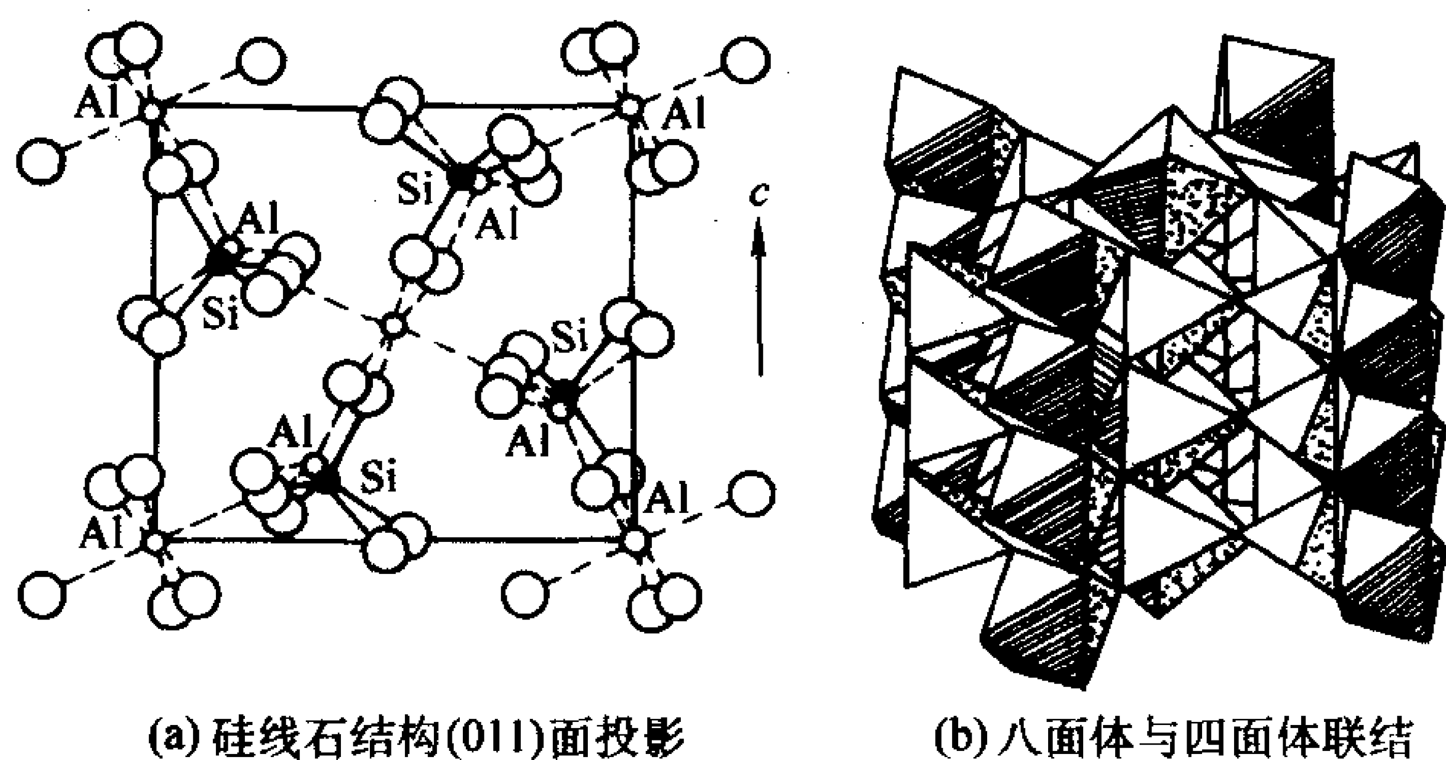
（b）红柱石　斜方晶系，晶体中的负离子配位多面体有三种类型，一种是 $Al-O_6$ 八面体，一种为 $Al-O_5$ 配位多面体，另外还有一种是 $Si-O_4$ 四面体。$Al-O_6$ 八面体决定了晶体的结构骨架，见图6.1-77a。$Al-O_6$ 八面体是处在晶胞的4个角顶和中心处，而且是通过 $Si-O_4$ 四面体相互联结起来的。从图中可见，负离子配位多面体都是以顶角相联结的，在［110］和［$\bar{1}$10］方向上的 $Al-O_6$ 八面体和 $Si-O_4$ 四面体构成链状结构，在［100］和［010］方向上的 $Al-O_6$ 八面体、$Al-O_5$ 多面体和 $Si-O_4$ 四面体构成弯曲排列的链，$Al-O_6$ 八面体在［110］和［1$\bar{1}$0］方向有1个或两个自由端（即角或棱）显露可接纳 $Si-O_4$ 四面体，而 $Al-O_6$ 八面体在［100］，［010］方向上有3个自由端可以接纳 $Si-O_4$ 四面体和 $Al-O_5$ 五配位多面体。由于 $Al-O_6$ 八面体是晶体的主要骨架，它的结晶方位决定了晶体的结晶形态。它在各族晶面上显露的自由端多时，接纳其他负离子配位多面体基元的概率就大，自由端少则接纳其他负离子结构基元的概率就小。由于 $Al-O_6$ 八面体在［100］和［010］方向有3个自由端，所以两族晶面的生长速率就快，一般不显露，而［110］和［$\bar{1}$10］两个方向只有1个或两个自由端显露，故生长速率慢，经常显露。八面体在［001］方向上是以棱相联结的，有两个自由端接纳 $Si-O_4$ 四面体生长基元。它比（100）和（010）面的自由端要少，故生长速率慢经常显露。但是它与（110）和（1$\bar{1}$0）面相比，其自由端数目相对较多，所以该面族的生长速率比（110）和（1$\bar{1}$0）面的要快，故晶体常呈长柱状，见图6.1-77b。



（a）红柱石结构　　（b）红柱石晶形

图6.1-77　红柱石

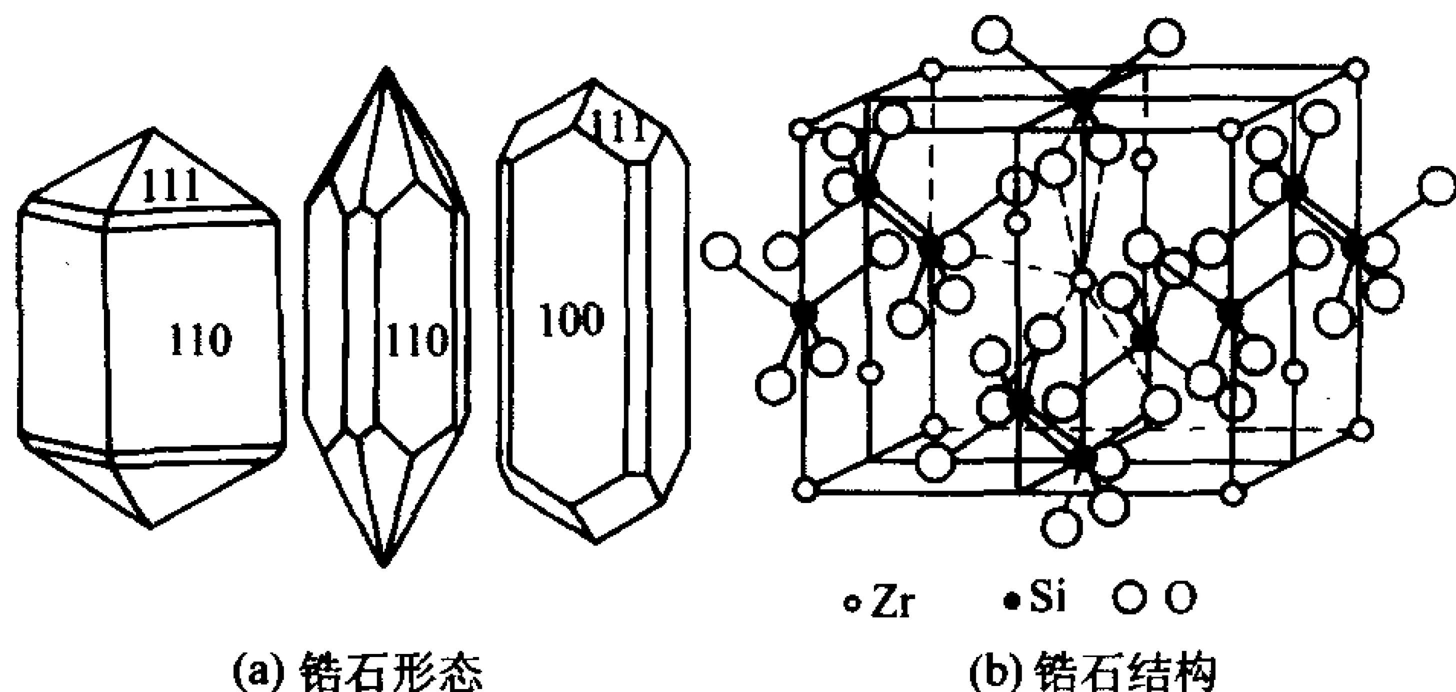
（c）硅线石　四方晶系，晶体中的负离子配位多面体有三种结构类型，一种是 $Al-O_6$ 八面体，一种是 $Al-O_4$ 四面体，第三种是 $Si-O_4$ 四面体。$Al-O_6$ 八面体位于晶胞的4个顶角和中心，构成晶体的结晶骨架，见图6.1-78。$Al-O_6$ 八面体周围被4个 $Al-O_4$ 和 $Si-O_4$ 四面体所包围，$Si-O_4$ 和 $Al-O_4$ 四面体与 $Al-O_6$ 八面体呈相间分布。它们是以顶角相联结。$Si-O_4$ 和 $Al-O_4$ 四面体沿 *c* 轴呈链状分布，相互间以顶角相联结，$Al-O_6$ 八面体在 *c* 轴方向以棱相联结，形成与 *c* 轴平行的链。八面体链与四面体链之间是以顶角相联结，这两组平行 *c* 轴的链是促进晶体沿 *c* 轴方向生长速率快的主要因素。因为四面体链在晶体生长过程中很容易延伸，这是硅酸盐类矿物固有的特征。虽然 $Al-O_6$ 八面体之间在 *c* 轴方向是以棱相联结，其生长速率应该是比较慢的，但是由于四周为 $Al-O_4$，$Si-O_4$ 四面体链所包围，八面体与四面全的链又是以顶角相接，它促进了八面体链沿 *c* 轴的叠合速率。因此，晶体常呈长柱状、针状和纤维状的结晶形态。有时在［010］方向见到比较完整的解理。这是因为 $Al-O_4$ 和 $Si-O_4$ 四面体的一组棱与该面族相对应。



（a）硅线石结构（011）面投影　　（b）八面体与四面体联结

图6.1-78　硅线石

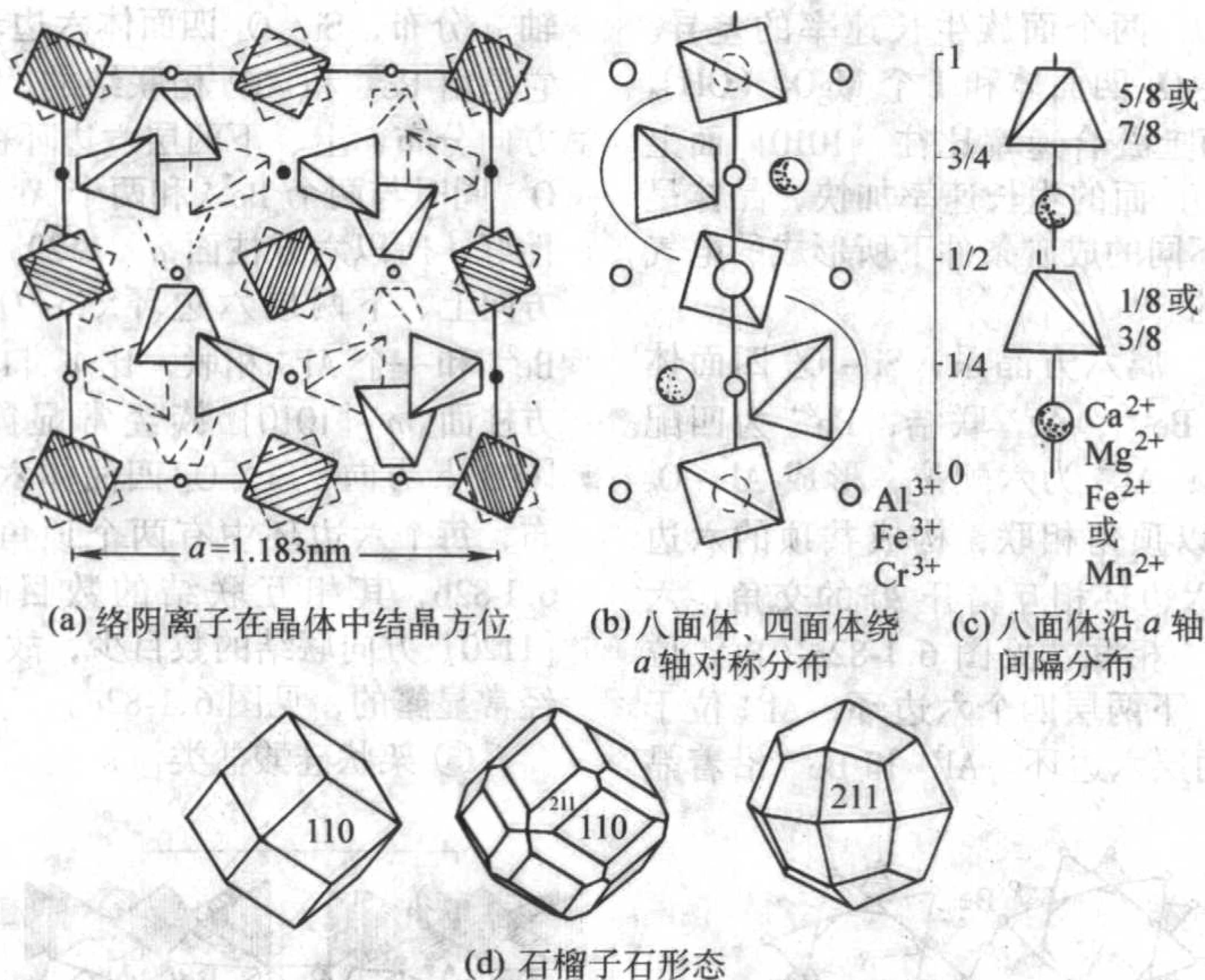
（d）锆石　Zr［SiO_4］四方晶系，晶体结晶形态中常显露的单形有：四方柱 *m* ｛110｝，*a* ｛100｝，四方双锥 *o* ｛111｝。见图6.1-79a。晶体中的络阴离子为 $Si-O_4$ 四面体，Zr^{4+} 与周围 $Si-O_4$ 四面体中的6个 O^{2-} 相联结，构成 $Zr-O_6$ 八面体，见图6.1-79b。$Si-O_4$ 四面体的二次对称轴有一个是与晶轴 *c* 平行，另外两个与 *a* 轴或 *b* 轴相交45°，与［110］平行，$Si-O_4$ 四面体往 *c* ｛001｝面族上叠合时，在一个棱的两个顶角同时与该面上的Zr相连，对称性高、稳定性好，所以该面族从未显露。而 $Si-O_4$ 四面体往 *m* ｛110｝面上叠合时也是两个顶角同时相联结，稳定性好，故｛110｝面族生长速率较快，该面族显露面积较小，容易消失。往四方双锥面 *o* ｛111｝上叠合时，由于该面族与 $Si-O_4$ 四面体顶角相对应，四面体往该面上有两个或3个顶角与之联结，稳定性好，故该面族生长速率快，显露面积亦小。



（a）锆石形态　　（b）锆石结构

图6.1-79　锆石

（e）石榴石族　该族晶体中类质同相非常普遍，成分为 X_3Y_2［$Si-O_4$］，其中 X_3 代表两价阳离子主要为 Ca^{2+}，Mg^{2+}，Fe^{2+}，Mn^{2+} 等，Y_2 代表三价阳离子，主要为 Al^{3+}，Fe^{3+}，Cr^{3+} 等，晶体中有三种配位多面体，$Mg^{2+}-O_8$ 立方体，$Mg^{3+}-O_6$ 八面体和 $Si-O_4$ 四面体，$Si-O_4$ 四面体为络阴离子，与 Mg^{2+}，Mg^{3+} 联结时沿 *a* 轴对称分布，见图6.1-80a。$Si-O_4$ 四面体的二次对称轴与 *a* 轴重合，四面体在 *a* 轴上分布有两种，一种绕 *a* 轴四次对称分布，图6.1-80b、c。从 $Si-O_4$ 四面体在晶体各面族上联结的稳定性来分析晶体中各个面族显露的原因。从四面体在［100］，［110］方向上联结的稳定性角度就可以看出，在［100］方向上联结的稳定性最好，在［110］方向上联结的稳定性差，故在晶体的结晶形态上｛100｝面族从未见显露，｛110｝面族则容易显露，这是因为在这两族晶面上络阴离子联结稳定性较差的缘故，所以在晶体形态上经常见到｛110｝面族，石榴石晶体形态见图6.1-80d。



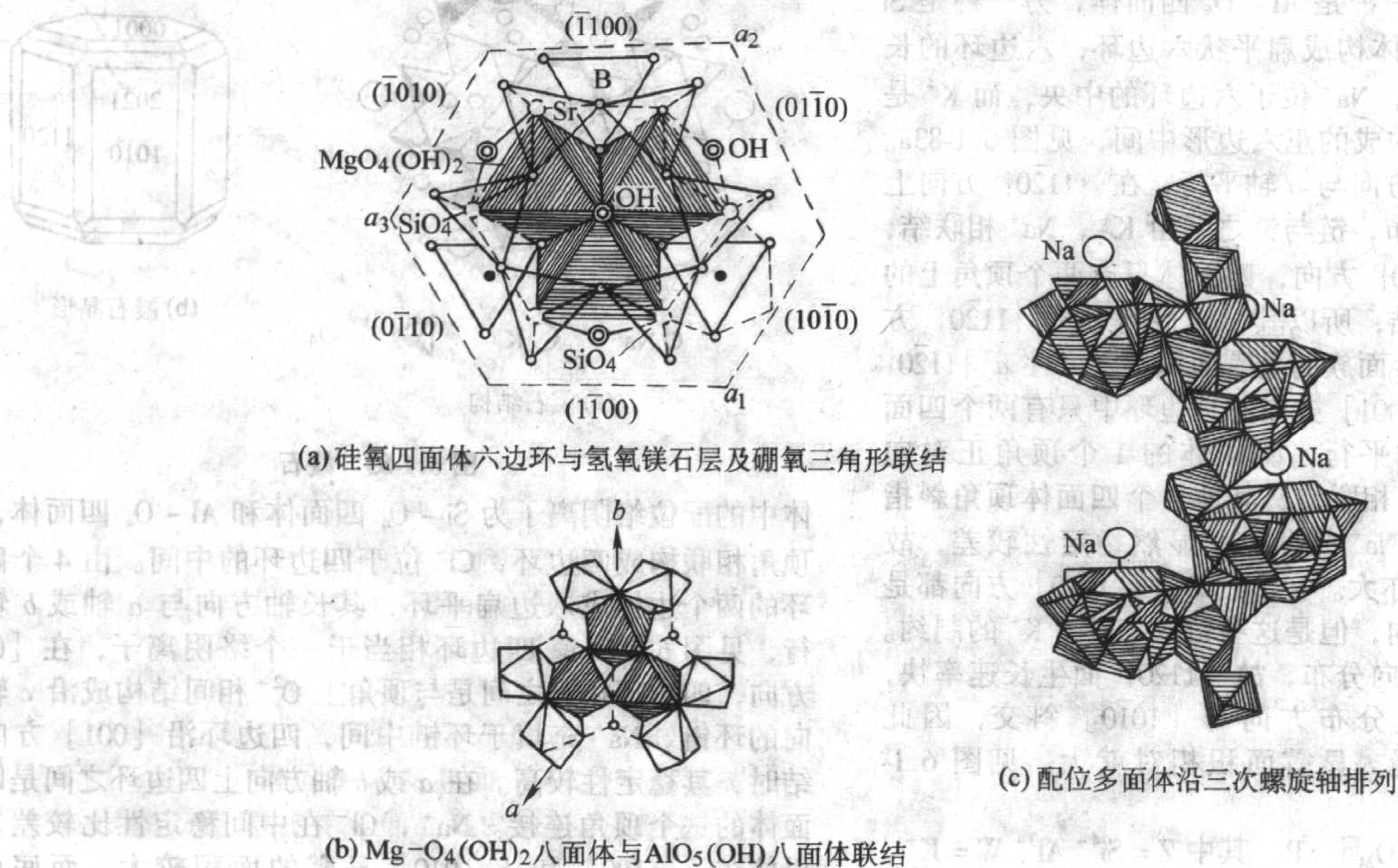
(a) 络阴离子在晶体中结晶方位　(b) 八面体、四面体绕 a 轴对称分布　(c) 八面体沿 a 轴间隔分布

(d) 石榴子石形态

图 6.1-80　石榴子石结构

④ 环状结构硅酸盐晶体　环状硅酸盐晶体可以分为三环、四环、六环和双层六环等，属于六方环状的硅酸盐晶体有电气石、堇青石和绿柱石等。

(a) 电气石 (Na, Ca) (Mg, Fe, Li, Al)$_3$Al$_6$ (Si$_6$O$_8$) [BO$_3$]$_2$ (OH, F)$_4$　该晶体属三方晶系，晶体中的负离子配位多面体有三种类型，一种是 Si－O$_4$ 四面体，一种是 Al－O$_5$ (OH) 和 Mg－O$_4$ (OH)$_2$ 八面体，第三种为 B－O$_3$ 三角形结构。Si－O$_4$ 四面体的一组面与 c (0001) 面平行，1 个顶角指向负极轴方向，显示出极性晶体的结构特征，6 个 Si－O$_4$ 四面体在 c (0001) 面上是以顶角相互联结构成三方六边环结构，四面体的 1 个面与 c (0001) 面近于平行见图 6.1-81a。Mg－O$_4$ (OH)$_2$ 八面体与 Si－O$_4$ 四面体六万环中的 Si－O$_4$ 四面体顶角相联结，3 个 Mg－O$_4$ (OH)$_2$ 八面体的交点在六万环的中心轴线上 (OH)$^-$ 位置，四面体与八面体之间为三配位 B－O$_3$ 三角形，它与八面体的顶角相联结，和八面体共用 1 个氧原子，形成一个结构基元。另一类结构基元为 AlO$_5$ (OH) 和 MgO$_4$ (OH)$_2$。两种八面体是以棱相联结的，晶体中两种负离子配位多面体的分布见图 6.1-81b。从图中可以清楚地看出，c 轴为三次螺旋轴的方向，配位数为 9 的钠位于六方环上方的空隙内，沿 c 轴方向的八面体以棱相联结构成螺旋结构，螺旋结构把四面体和八面体所构成的六方环联结起来。见图 6.1-81c。从晶体中络阴离子 (B－O$_3$ 三角形和 Si－O$_4$ 四面体) 的结晶方位与晶体各个面族的对应关系中可以清楚地看出，六方环中的 Si－O$_4$ 四面体，其一组边与 {10$\bar{1}$0} 面平行，四面体的顶角正对着 {1$\bar{1}$00}，故该面族的生长速率比 {10$\bar{1}$0} 面族的要快。因此，显露面积亦小。Mg－O$_2$ (OH)$_4$ 八面体的顶角正对着 {11$\bar{2}$0} 面族，Si－O$_4$ 四面体在 {11$\bar{2}$0} 方向是与八面体的顶角相联，故 {11$\bar{2}$0} 面生长速率也比 {10$\bar{1}$0} 面的要快，B－O$_3$ 三角形的一个边与 {10$\bar{1}$0} 面族平行，顶角正对着 {10$\bar{1}$0} 面，这也是促使 {10$\bar{1}$0} 和 {1$\bar{1}$00} 两个面族生长速率差异加大的另一个原因。以上是通过负离子配位四面体和八面体在晶体各个面族上联结的难易程度来解释晶体各面族之间生长速率差异。当生长溶液饱和度较高时，生长基元的维度增大，可以



(a) 硅氧四面体六边环与氢氧镁石层及硼氧三角形联结

(b) Mg－O$_4$(OH)$_2$八面体与AlO$_5$(OH)八面体联结

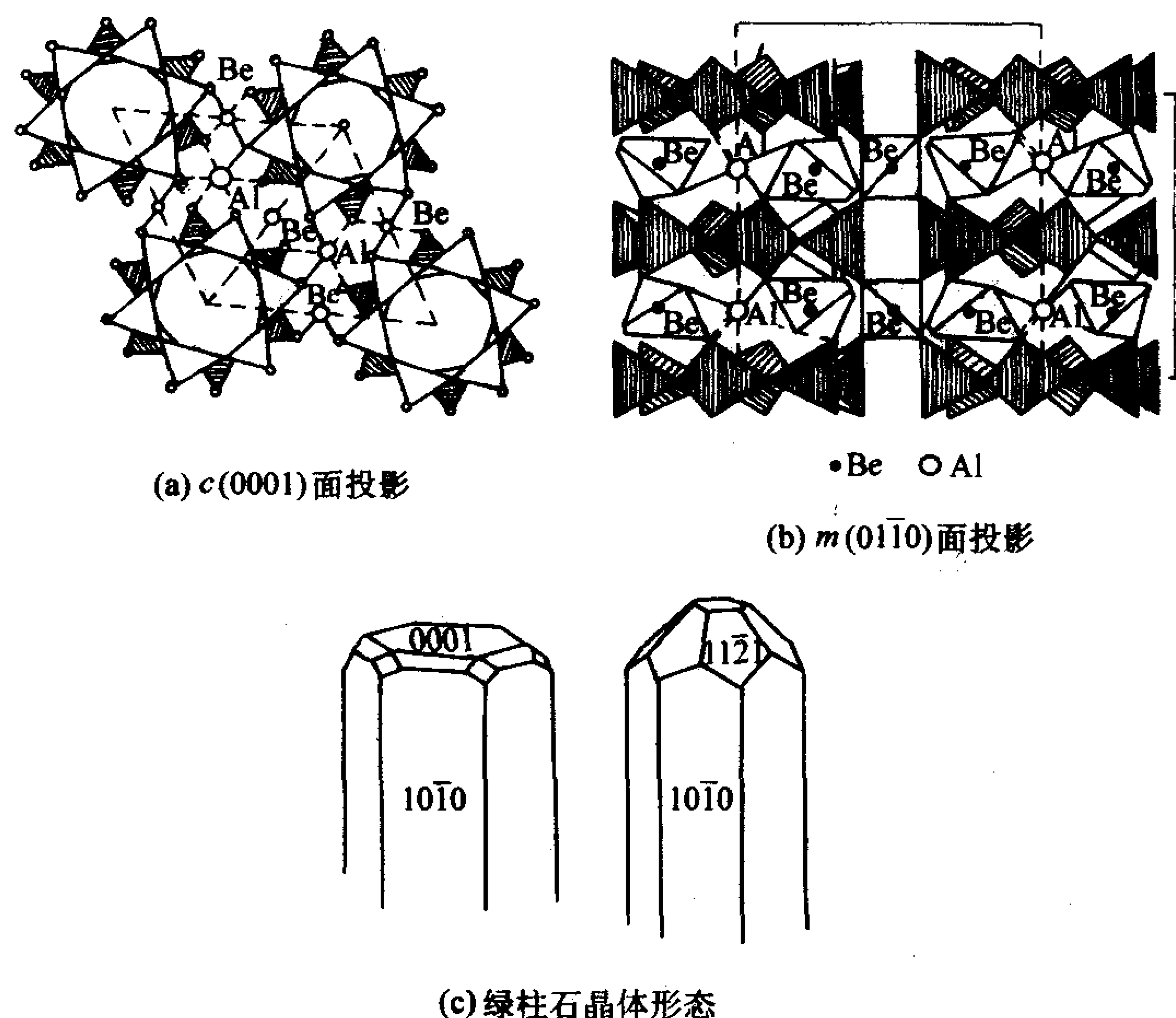
(c) 配位多面体沿三次螺旋轴排列

图 6.1-81　电气石

进一步改变 $\{10\bar{1}0\}$ 和 $\{1\bar{1}00\}$ 两个面族生长速率的差异。例如，生长基元是由两个 Si－O_4 四面体和 1 个 $MgO_2(OH)_4$ 八面体组成时，往 $\{1\bar{1}00\}$ 面上叠合速率比往 $\{10\bar{1}0\}$ 面上的叠合速率为快，促使 $\{1\bar{1}00\}$ 面的生长速率加快，晶体呈三方柱状。因此，在自然界不同的成矿条件下所形成的电气石，其结晶形态是各不相同的。

绿柱石 $Be_3Al_2(Si_6O_{18})$ 属六方晶系，Si－O_4 四面体构成六方环，六方环之间靠 Be^{2+}，Al^{3+} 联结，Be^{2+} 为四配位，为扭曲的 Be－O_4 四面体，Al^{3+} 为六配位，形成 Al－O_6 八面体，6 个 Si－O_4 四面体以顶角相联，构成共顶的六边环，沿着 c 轴可以见到两层六边环相互错开 30°的交角，六边环之间是借助于 Be^{2+}，Al^{3+} 相联，见图 6.1-82a。Be^{2+} 位于两个六边环之间，联结上、下两层四个六边环，Al^{3+} 位于 3 个 Be^{2+} 中间，联结上、下两层六边环。Al^{3+} 和 Be^{2+} 沿着晶轴 a 分布，Si－O_4 四面体六边环相当于 1 个大的络阴离子，它是由 Be^{2+} 和 Al^{3+} 相联结的。由于 Be^{2+}，Al^{3+} 是沿着 a 轴方向分布，上、下两层六边环在 a 轴方向上有 6 个顶角上的 O^{2-} 同时与两个 Be^{2+} 和两个 Al^{3+} 相联结，故对称度高，稳定性好，所以六方柱面 a $\{11\bar{2}0\}$ 面族从未见显露。在 $\{10\bar{1}0\}$ 方向上、下两层六边环 Si－O_4 四面体的个顶角上 O^{2-} 与 Be^{2+} 和一个 Al^{3+} 相联，比 a $\{11\bar{2}0\}$ 面的稳定性差，所以六方柱面 m $\{10\bar{1}0\}$ 族经常显露，其显露面积亦较大。在 [0001] 方向，Si－O_4 四面体六边环与 Be^{2+}，Al^{3+} 呈相间分布，每个六边环中有两个顶角上 O^{2-} 与 Al^{3+} 相联结，见图 6.1-82b，其相互联结的数目比 $[10\bar{1}0]$ 面族为多，但比 $[11\bar{2}0]$ 方向联结的数目少，故晶体底面 c $\{0001\}$ 面族也是经常显露的，见图 6.1-82c。

⑤ 架状硅酸盐类



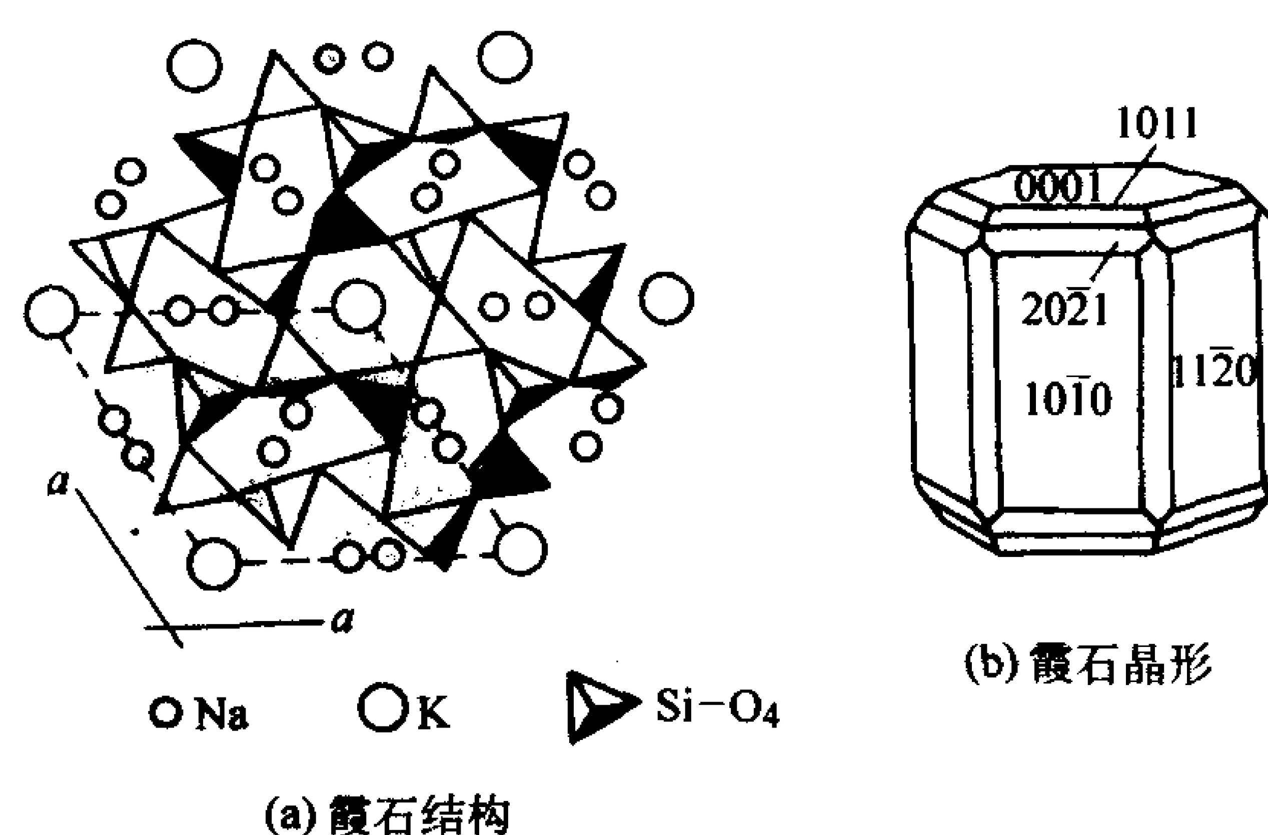
(a) $c(0001)$面投影

(b) $m(01\bar{1}0)$面投影

(c) 绿柱石晶体形态

图 6.1-82 绿柱石结构

(a) 霞石 $Na_3K[AlSiO_4]_4$ 六方晶系，晶体是由两种负离子配位多面体所组成，一种是 Al－O_4 四面体，另一种是 Si－O_4 四面体，两种四面体构成扁平状六边环，六边环的长轴方向与 a 轴平行，两个 Na^+ 位于六边环的中央，而 K^+ 是位于 6 个六边环相交所构成的正六边形中间，见图 6.1-83a。K^+，Na^+ 在晶体中排列方向与 a 轴平行，在 $\{11\bar{2}0\}$ 方向上 Si－O_4 四面体呈链状分布，链与链之间由 K^+，Na^+ 相联结，故稳定性较好。在 $\{10\bar{1}0\}$ 方向，四面体只有两个顶角上的 O^{2-} 可与 K^+，Na^+ 相联结，所以其稳定性略逊于 $\{11\bar{2}0\}$ 方向，故六方柱 m $\{10\bar{1}0\}$ 面族的显露面积比六方柱 a $\{11\bar{2}0\}$ 面族明显增大。而在 [0001] 方向的六边环中只有两个四面体的三次对称轴与 c 轴平行，四面体的 1 个顶角正对向 $\{0001\}$，O^{2-} 与 K^+，Na^+ 相联结，其他 4 个四面体顶角斜指向 $\{0001\}$ 与周围 K^+，Na^+ 相联结，显然稳定性较差，故生长速率慢，显露面积亦大。在 $[11\bar{2}0]$，$[10\bar{1}0]$ 方向都是四面体相互联结链的方向，但是这些链受 Na^+，K^+ 的制约。由于 K^+，Na^+ 沿 a 轴方向分布，故 $\{11\bar{2}0\}$ 面生长速率快，显露面积小。K^+，Na^+ 分布方向与 $[10\bar{1}0]$ 斜交，因此 $\{10\bar{1}0\}$ 面族生长速率慢，显露面积相对就大，见图 6.1-83b。

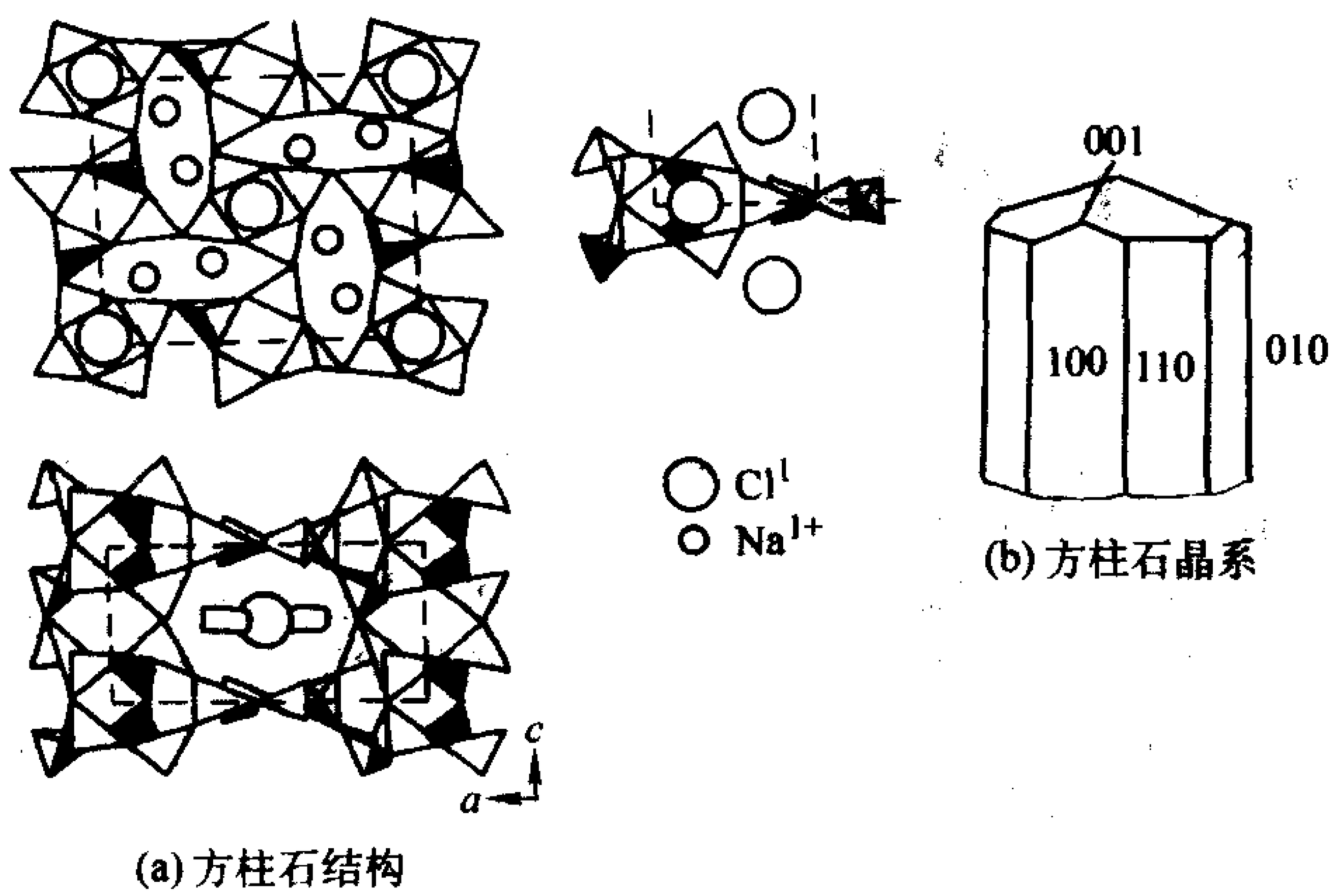


(a) 霞石结构

(b) 霞石晶形

图 6.1-83 霞石

(b) 方柱石 $W_4[Z_{12}O_{24}]\cdot R$ 其中 $Z = Si^{4+}\ Al^{3+}\ W = K^+$，$Na^+$，$Ca^{2+}$，$R = Cl^-$，$F^-$，$HCO_3^-$ 等该晶类属四方晶系，晶体中的配位络阴离子为 Si－O_4 四面体和 Al－O_4 四面体，其顶角相联构成四边环，Cl^- 位于四边环的中间。由 4 个四边环的两个边构成八边扁平环，其长轴方向与 a 轴或 b 轴平行，见图 6.1-84a。四边环相当于一个络阴离子，在 [001] 方向，四边环相互之间是与顶角上 O^{2-} 相间结构成沿 c 轴方向的环链，Na^+ 充填于环链中间，四边环沿 [001] 方向联结时，其稳定性较高。在 a 或 b 轴方向上四边环之间是以四面体的一个顶角连接。Na^+，Cl^- 在中间稳定性比较差，所以柱在 a $\{100\}$ 和 b $\{010\}$ 显露的面积较大，而底面 c $\{001\}$ 显露面积较小，晶体呈长柱状，见图 6.1-84b。

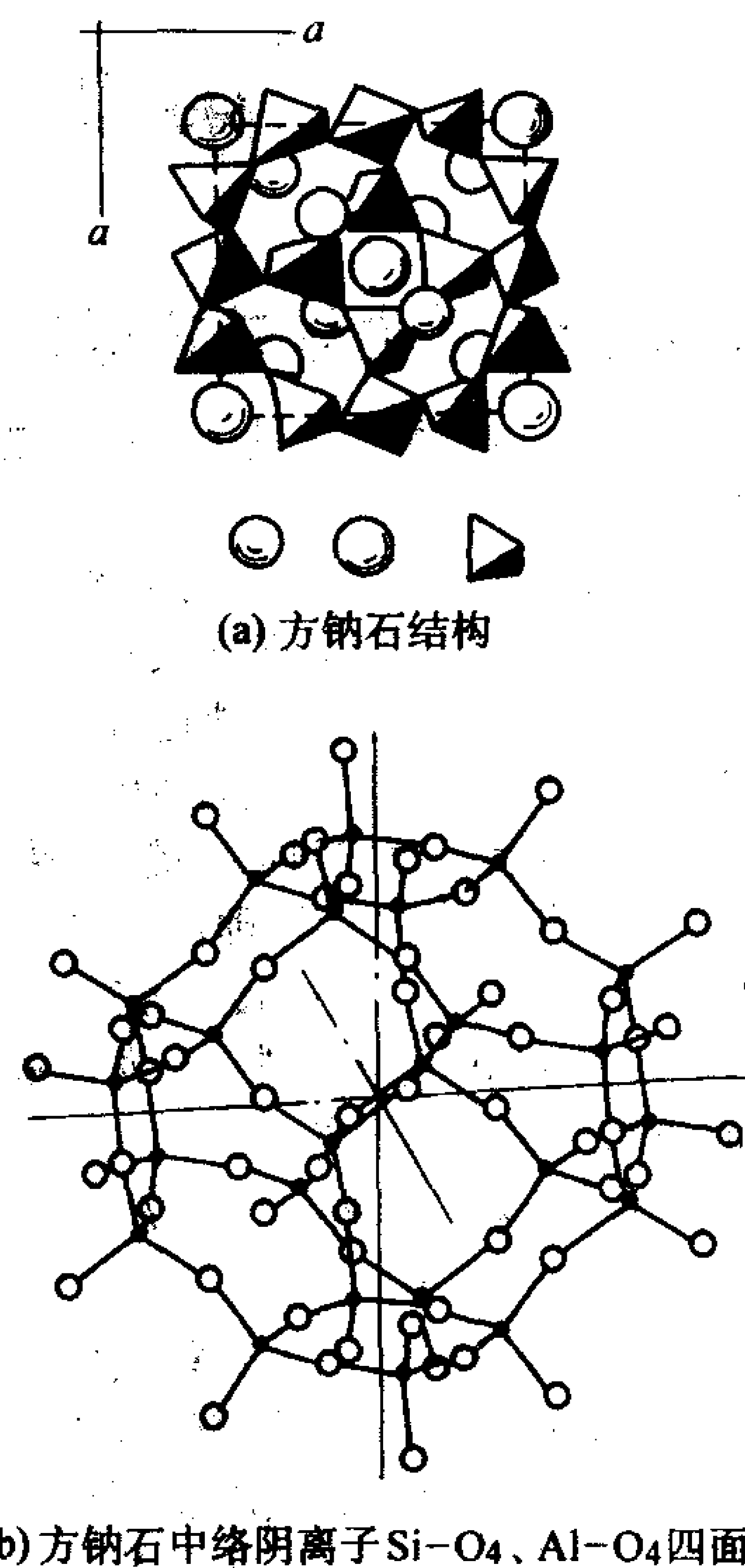


(a) 方柱石结构　(b) 方柱石晶系

图 6.1-84　方柱石

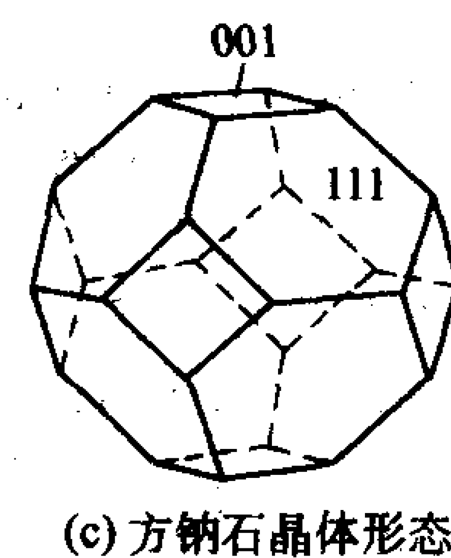
(c) 方钠石 $Na_8[AlSiO_4]_6Cl_2$　属等轴晶系，晶体中络阴离子为 Al－O_4 和 Si－O_4 四面体，由 $[Si_2Al_2O_8]$ 和 $[SiAl_3O_{12}]$ 构成四边环和六边环，呈骨架状鸟笼见图 6.1-85a。如果将相邻四面体中的 Al^{3+}，Si^{4+} 连接起来，就会形成与晶体形态相似的多面体，见图 6.1-85b。由此可以清楚地看出，它是由八面体和立方体组成的聚形，六边环平行于八面体，四方环平行于立方体。从配位四面体在立方体 *a* {100} 和十二面体 *d* {110} 上显露可以看出，在 [100] 方向有 3 个顶角显露，在 [110] 方向只有两个顶角显露，显然，在 [100] 方向接纳四面体的概率比 [110] 方向的要大。所以，立方体 *a* {100} 的生长速率比十二面体 {110} 要快，显露面积也小，见图 6.1-85c。

从自然界矿物（晶体）的结晶形态和内部结构之间的关系也可以看出，晶体的结晶形态与负离子配位多面体的结晶方位与晶体各个面族上联结的稳定性密切相关，同质异构晶体的结晶形态不同，异质同构的晶体结晶形态可以相同或相似，充分说明负离子配位多面体的结晶方位和互相联结的稳定性与晶面显露程度密切相关，这些规律进一步阐明了负离子配位多面体理论模型是合理的，它能够解释晶体结构与形态之间的关系。



(a) 方钠石结构

(b) 方钠石中络阴离子 Si－O4、Al－O4 四面体骨架



(c) 方钠石晶体形态

图 6.1-85　方钠石

编写：仲维卓（中国科学院上海硅酸盐研究所）

第2章 晶体生长基础

1 生长界面结构的动力学转换效应

理论上有三种基本的晶体生长机理。固液界面结构决定了晶体生长机理。对应于生长单元尺寸（原子、分子或者其团聚物）为粗糙界面结构，生长机理是连续性晶体生长模式。在光滑的界面上，生长一般呈现螺旋位错生长或二维成核生长模式。如果在晶体生长过程中能连续观察到生长单元尺寸的界面结构那么就能实验上精确地验证晶体生长机理。但现状并非如此，实验上，大多通过测量界面移动速度（V）与过冷度（ΔT）的函数关系与理论模式比较，研究晶体生长机理。生长速度（V）与过冷度（ΔT）的函数关系与固液界面结构的对应有如下三大类型（k 为常数）：

1）粗糙界面生长，$V_1 = k_1 \Delta T$

2）二维成核生长，$V_2 = k_2 \exp\left[-(k_3/\Delta T)\right]$

3）螺形位错生长，$V_3 = k_4 (\Delta T)^2$

虽然有更为细微的分类，但由于不能实时观测生长单元的动态运动，上述的实验判据仍是目前研究生长机理的有效方法。尽管如此，至今仅有少数实验能真正作为研究机理的数据。主要的问题是缺乏生长过程的实验数据，例如，各种生长机理与它们实验上出现的条件；过冷度与溶液中晶体形貌的变化；过冷度与生长机理的变化等问题。其原因主要是缺少能实时观测晶体生长过程特征的实验。作为研究生长机理的实验方法至少要考虑到如下两点。

1）成长过程中晶体形貌的动态观测。晶体形貌由各组晶面的法线生长速度决定的。为了研究晶体生长机理，必须测量各组晶面的生长速度，这也是实时动态观测的意义所在。遗憾的是这方面的研究非常缺少。

2）实际上，即使是同一材料，晶体的完整性不一，其生长机理不同，从而作为晶体生长机理的实验研究必须要考虑：①溶液的组成和纯度；②晶体的完整性；③晶体的各向异性；④过冷度的正确测量和控制。上述的状态是研究晶体生长机理的实验的大前提。

1.1 生长机理的理论研究

1）Jackson 理论　Jackson 采用了二本位的近似模型，即只考虑基本晶格面上一排溶液相内晶格面模型，通过 Bragg－Williams 关系，求解体系自由能高低与界面粗糙度的关系。提出因子判别固液界面的光滑－粗糙准则：

$$\alpha = \xi \frac{L}{kT_0} \tag{6.2-1}$$

式中，L 为结晶热；k 为玻尔兹曼常数；T_0 为熔点；ξ 为生长形成新一层晶面上的原子周围最近邻的原子数与晶体内部原子周围最近邻原子数之比。$\alpha > 2$ 的物质，固液界面是光滑的，生长机理是沿面生长；$\alpha < 2$ 的物质，固液界面是粗糙的，生长机理是连续生长。Jackson 理论认为过冷度很难改变生长模式，即物质一旦确定，生长机理也随之确定。

2）Cahn 理论　Cahn 提出模糊界面层模型。他指出，所有材料，在生长时，都有临界过冷度 ΔT_k^* 存在，当 $\Delta T < \Delta T_k^*$ 时，固液界面呈光滑界面，随着 ΔT 的增长，生长向连续生长模式转变，但理论上无法预测具体材料的 ΔT_k^* 值。

Cahn 等整理了有关水杨酸苯酯（Salol，$C_{13}H_{10}O_3$）单晶生长的实验数据，图 6.2-1 显示了他总结的过冷度（ΔT）与生长速度（V）的函数关系。当 $\Delta T < 6$℃时 $V \propto (\Delta T)^2$；$\Delta T > 15$℃时 $V \propto \Delta T$；6℃ $< \Delta T <$ 15℃时，界面逐渐由光滑面向粗糙面变化。另一方面，Jackson 等亦整理了相同研究者的实验数据，并且增加了 $\Delta T > 46$℃的实验数据，得出了由图 6.2-2 所示的实验曲线。Jackson 认为由于实验考虑到试样纯度以及实验条件的不一致，因此，这类实验数据缺少验证理论的可靠性，晶体生长界面动力学理论和固液界面结构的相互关联仍需精确测量的实验验证。

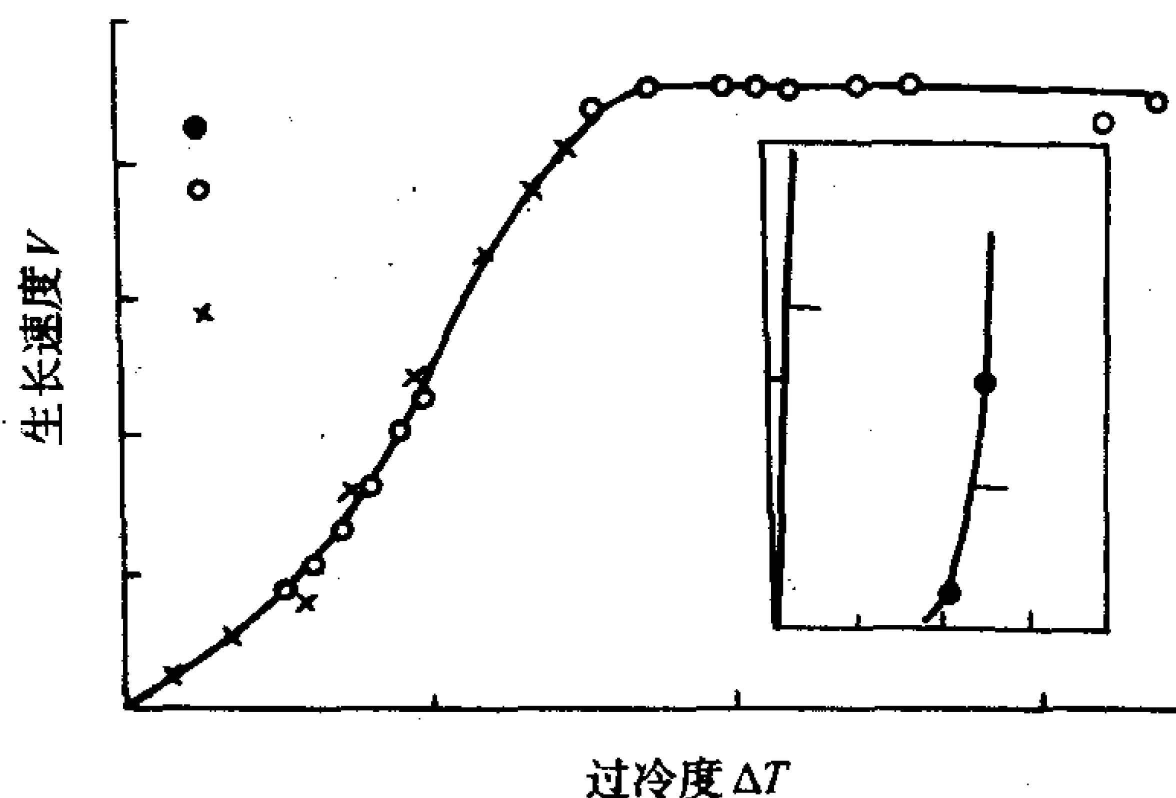


图 6.2-1　水杨酸苯酯单晶生长的过冷度与生长速度的关系

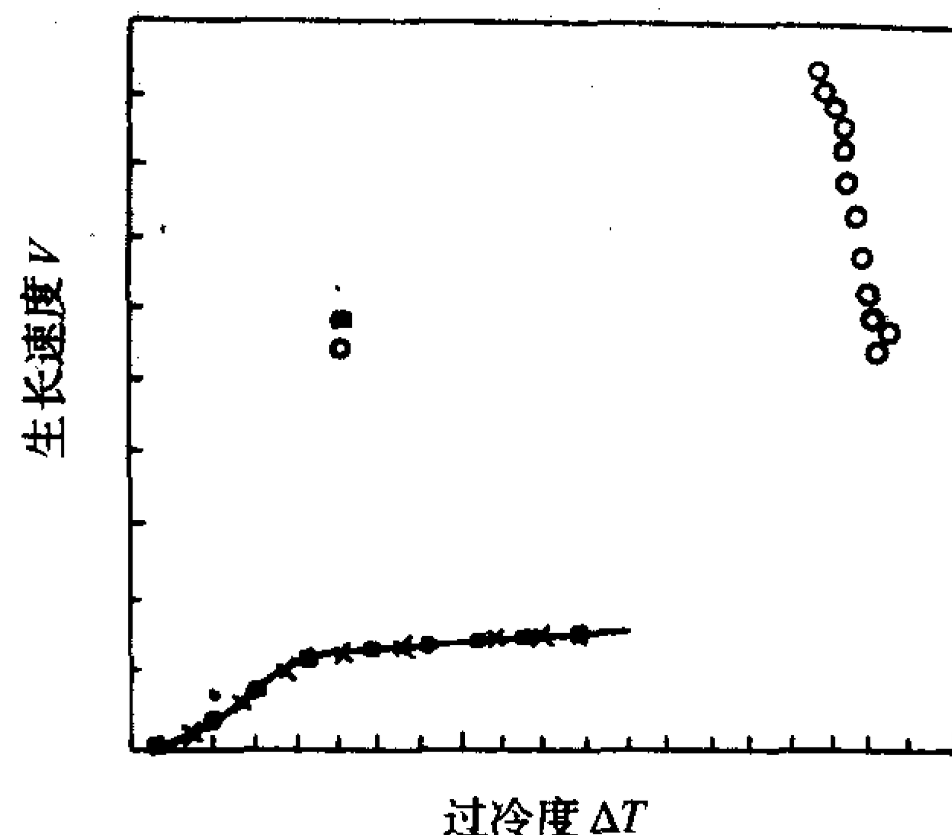


图 6.2-2　水杨酸苯酯单晶生长的过冷度与生长速度的关系

1.2 水杨酸苯酯的新实验数据

水杨酸苯酯是一种生长各向异性较强的材料，属斜方晶系，空间群为 Pbca。适合用偏光显微镜，通过生长过程中晶面干涉色的变化，实时研究它的生长过程。它的熔点为 41.5℃。为了研究界面生长动力学制取了厚度小于 10 μm 的完整晶体。实验实时观测了三组晶面的 $\Delta T - V$ 的函数关系。图 6.2-3、图 6.2-4、图 6.2-5 分别显示了（102），（012）和（112）晶面的实验结果。图中的 ΔT_{MB} 和 $\Delta T_S/L$ 分别表示在熔液内和固液界面处测量到的过冷度。图 6.2-6、图 6.2-7、图 6.2-8 显示了 $\ln V - 1/\Delta T_{MB}$ 的关系曲线。在低过冷度时，晶面生长符合二维成核模式，随着过冷度的增长，生长偏离二维成核模式，逐渐向连续生长模式转变。三组晶面的不同临界过冷度值显示了水杨酸苯酯单晶的各向异性生长特性。表 6.2-1 总结了三组晶面的生长模式转化特性。水杨酸苯酯的实验数据证实了 Cahn 理论的正确性。

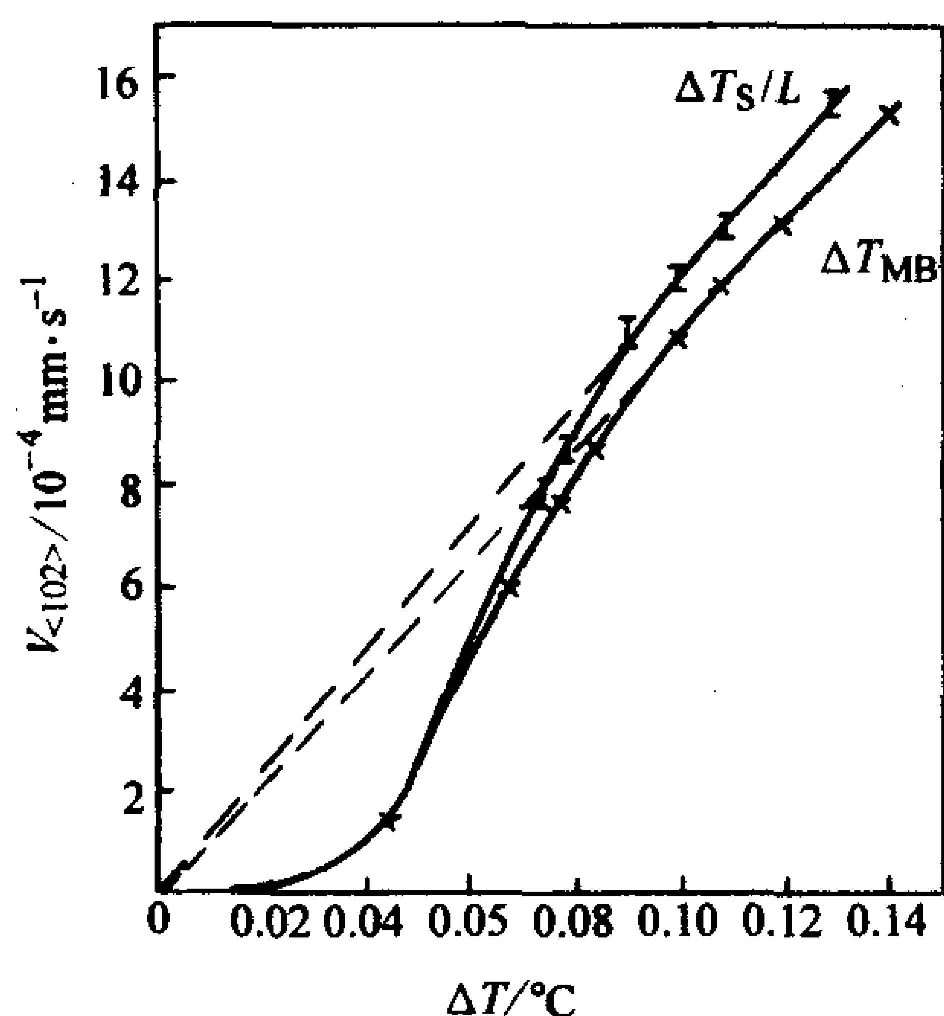


图 6.2-3　(102) 晶面的过冷度与生长速度的关系

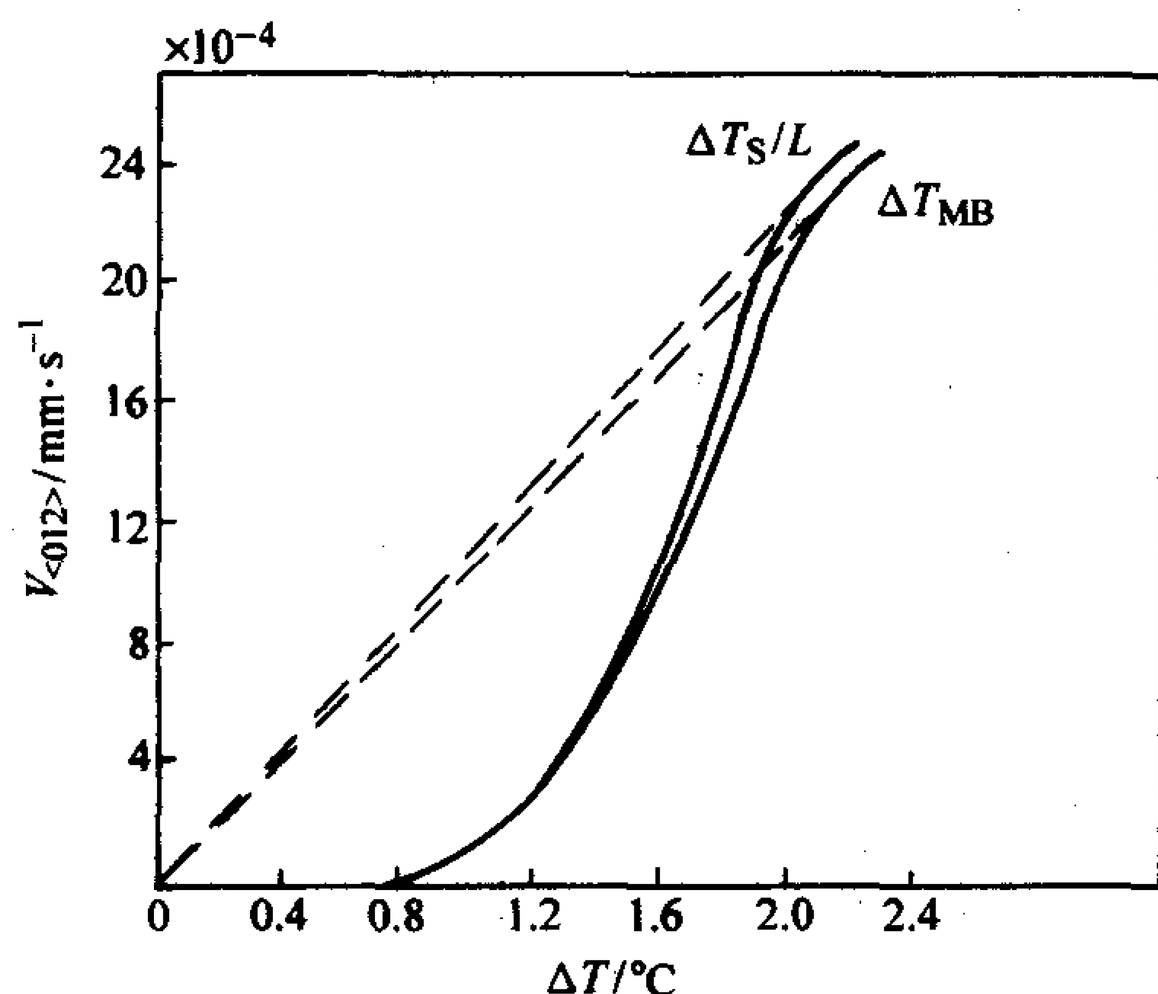


图 6.2-4　(012) 晶面的过冷度与生长速度的关系

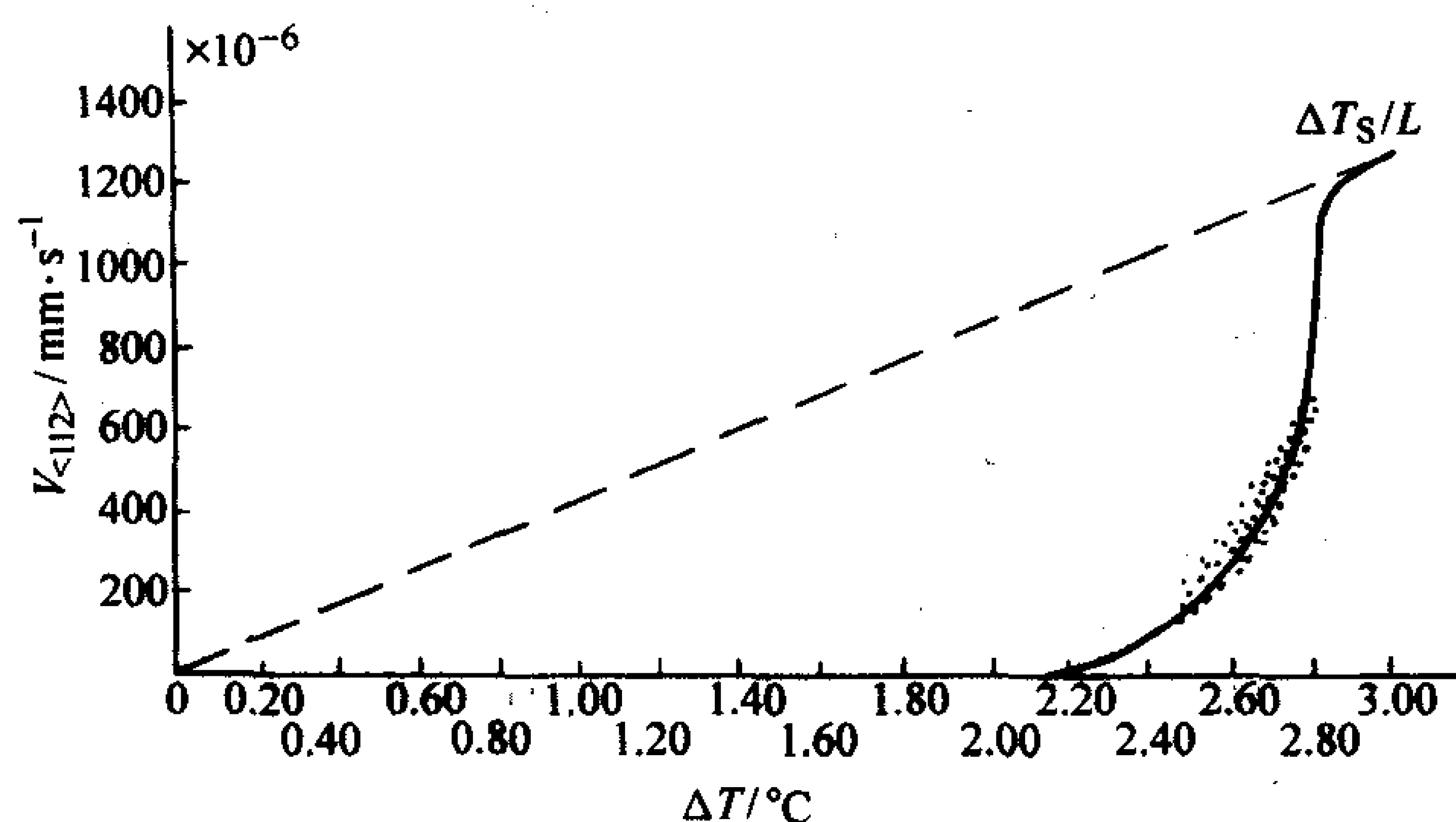


图 6.2-5　(112) 晶面的过冷度与生长速度的关系

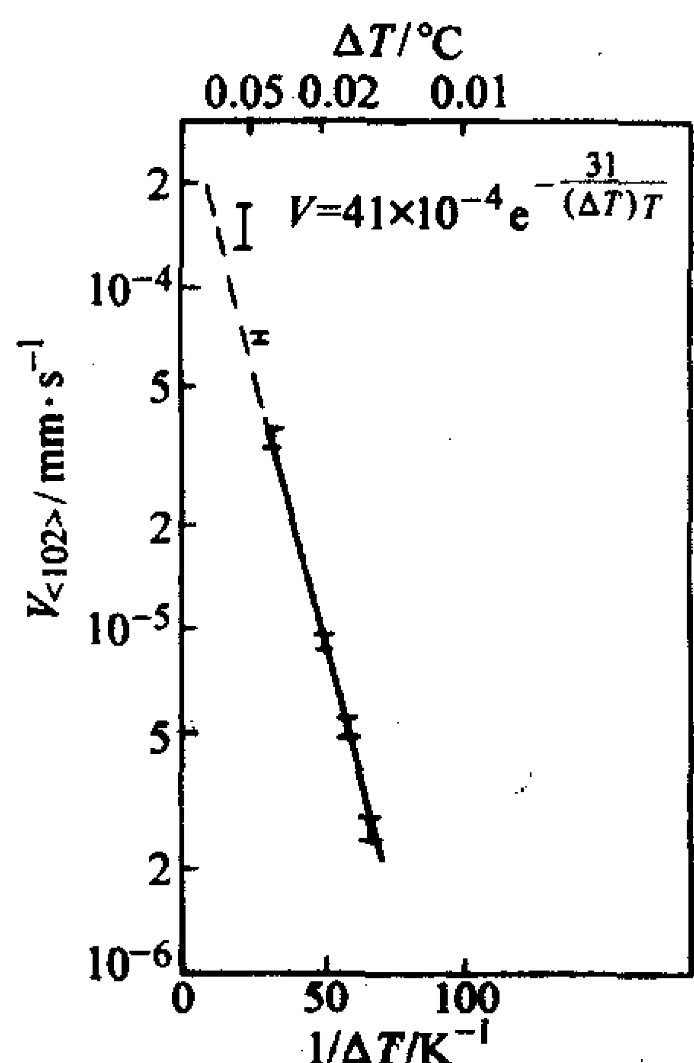


图 6.2-6　(102) 晶面 ln$V$ 和 1/ΔT 的关系 ($\Delta T_{S/L}<0.05$℃)

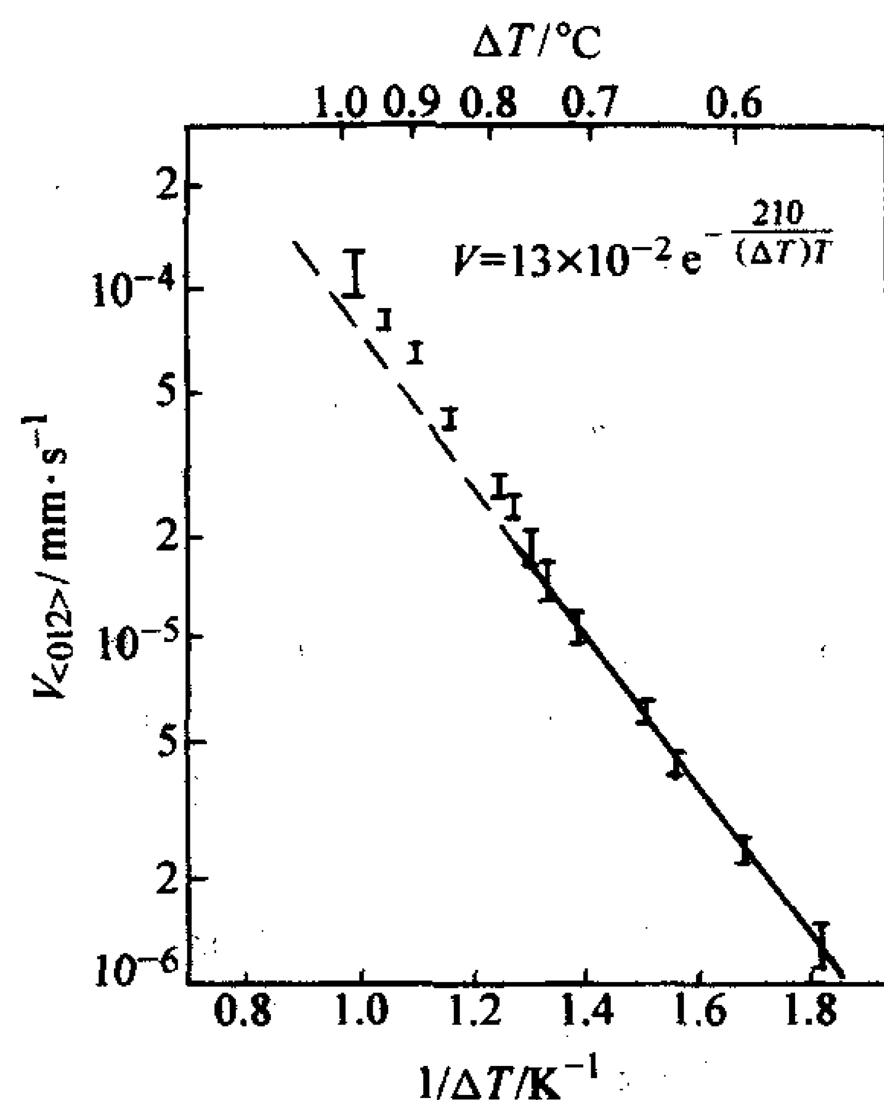


图 6.2-7　(012) 晶面 ln$V$ 和 1/ΔT 的关系 ($\Delta T_{S/L}<1.0$℃)

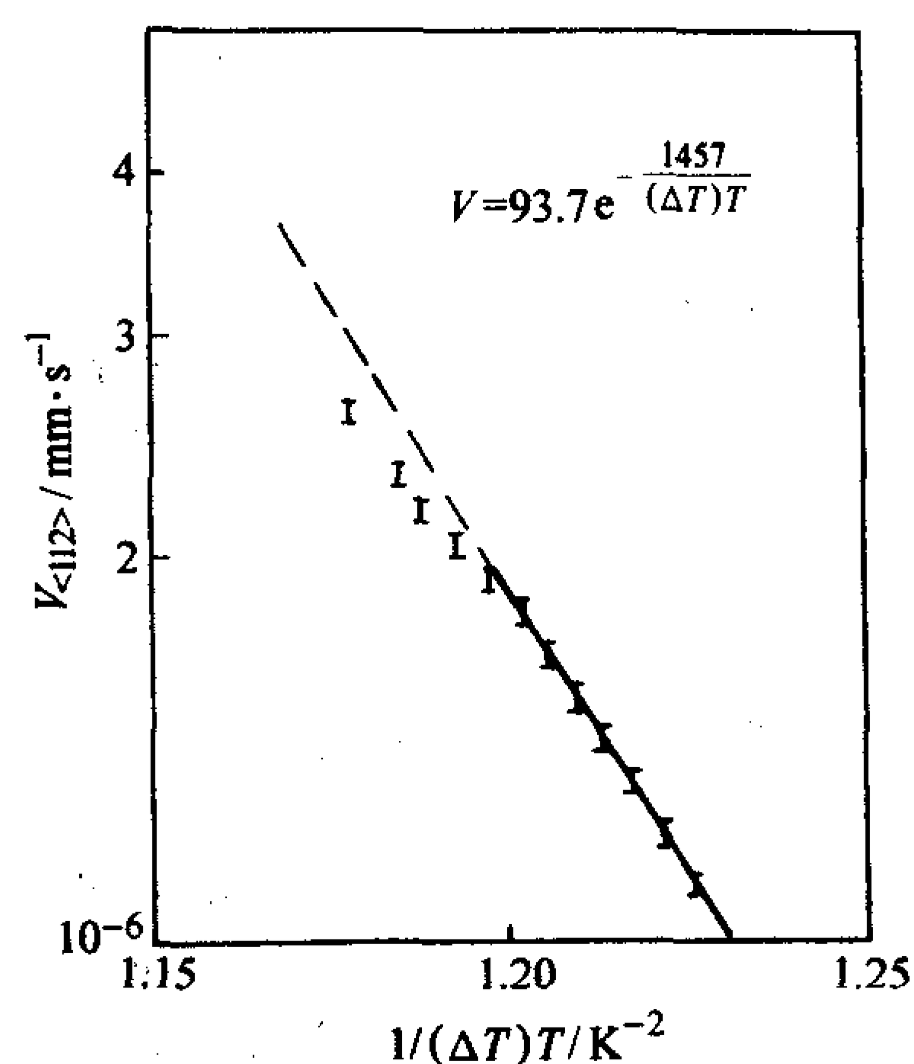


图 6.2-8　(112) 晶面 ln$V$ 和 1/ (ΔT) T 的关系 ($\Delta T_{M.B}<2.2$℃)

表 6.2-1　水杨酸苯酯单晶 (102), (012) 和 (112) 面界面生长动力学实验总结

测量面	ΔT/℃	V/mm·s^{-1}
(102)	0.015～0.03	$V=4.1\times10^{-4}\times\exp(3.1/T\Delta T)$
(012)	0.55～0.75	$V=1.3\times10^{-2}\times\exp(210/T\Delta T)$
(112)	2.04～2.12	$V=93.7\times\exp(1\,457/T\Delta T)$
(102)	0.03～0.10	
(012)	0.75～2.04	
(112)	2.12～2.87	
(102)	≥0.10	$V=1.2\times10^{-2}\Delta T$
(012)	≥2.04	$V=1.1\times10^{-3}\Delta T$
(112)	≥2.87	$V=4.3\times10^{-5}\Delta T$

1.3　晶体生长过程的光学实时观测研究

晶体生长是母相（溶液相）与新相（晶相）界面上进行的一种非均匀相变过程。母相里的分子和它的集团，通过流体效应被吸附到新相的界面上，形成新相的晶核。由于新相化学势能低，母相的分子不断聚集到晶核上，形成界面台阶。台阶在界面上扩大，新相逐渐长大。这就是纳米量级晶

体生长的微观过程。

质量、温度和动量是流体效应的3要素。在晶体生长时，上述3要素的变化主要集中在界面附近的液相区，这个变化区俗称边界层。实验分析指出，对熔体生长而言，最大的边界层是动量边界层，但其厚度也仅为 4×10^{-1} cm，它是熔体晶体生长的一种特征参数。众所周知，一些重要的半导体材料，例如硅单晶，其最大的直径已达13～15 cm，为其动量边界层的30倍。也就是说，在数毫米内的流体效应将影响直径为其30倍的晶体的质量。因此，研究边界层内流体效应一直是晶体生长研究学者们关心的课题之一。通过对边界层内界面台阶及其附近流体运动的直接观察，能分析各种生长要素的作用。由于晶体一般是在封闭容器内生长的，不能观察液体效应。退一步而言，即使能观察，要在直径为38～46 cm的坩埚里（晶体生长的实践告诉我们，为了避免坩埚内壁对晶体生长的影响，坩埚直径至少要大于晶体直径的3倍）捕捉数毫米范围内的流体效应，对观察技术提出了几乎不可逾越的要求。既然影响晶体生长的关键部分是只有数毫米的边界层，为什么不把视野重点放在边界层上呢？这样，一种生长技术的实验模拟方法——光学晶体生长过程的实时观察法诞生了。

1）台阶运动的实时观察　因为晶体生长的台阶的间距一般在微米量级，高度为零点几纳米，一般的光学显微镜很难进行熔体晶体生长的实时观察研究，而微分干涉显微镜的横向分辨率和纵向分辨率正好与台阶的间距和高度一致。微分干涉显微镜可以反映表面凹凸不平的位相分布的微分量变换色。当界面上出现微小的曲率变化或者高低差时，干涉色发生变化，像浮雕艺术一样，清晰地显示界面上的图像。因此微分干涉显微镜非常适合于观察晶体表面的台阶运动。

2）流体运动的实时观察　由浓度梯度而引起的质量流是熔体晶体生长主要流体效应。休伦光学观察法是观察质量流的一种方法。它是一种常用的光学观察法，通过该方法能将透明熔体内的密度差转换成折射率变化，观察溶液内的流体运动。这种方法能直接观察溶质对流。这对晶体生长是至关重要的。

3）高温休伦－微分干涉显微镜实时观察装置　微分干涉显微镜具有很高的纵向分辨率（零点几纳米），但只适合观察固体的表面现象，不能直接观察溶液的流体现象，而休伦方法是一种观察透明流体流动的光学方法，但其光路不能直接与显微镜配套。因此，对显微镜的光路中做了适当的改进，将休伦效应组合在微分干涉显微镜中，能使溶液中的微小密度差通过该光学系统转换成光强差，这样就可以同时观察到晶体生长时的界面变化和界面附近流体的运动状态。通过高温休伦－微分干涉显微镜，实验首次同时获得高温氧化物熔体中的生长图像和输运现象。图6.2-9显示了高温熔体内铌酸钾晶体和界面附近重力对流现象。



图6.2-9　$KNbO_3$ 晶体界面附近的扩散对流场

2　晶体生长中的流体运动效应

晶体生长时，在溶液内必然存在流动。按其尺寸大小又可以分为宏观流动和微观流动。前者与坩埚尺寸一致，而后者相当于晶体内微结构元素尺寸，例如晶粒、枝晶、包裹物等一致。热量和质量传输在晶体生长中扮演了一个重要的角色。在生长基元进入晶体之前，它们必须被输运到固液界面上。整个晶体生长过程被热量和质量的输运和界面生长动力学所控制。界面生长动力学已经在前节介绍，本节将着重了解生长过程中的传输过程，重点放在不同传输模式的基本概念，它们的区别和相互作用。这些基本概念将进一步被应用到晶体的形态稳定性的研究中。

晶体的组分和溶液内的组分完全一致，即一致熔融生长（congruent growth）的情况是比较稀少的。大部分系统，二者的组分是不一致的，固液界面不仅是质量的沉淀源，亦是热量的沉淀源。热量和质量的不均匀，将在固液界面处溶液一侧传输。

固液二相化学势的差异决定了生长基元进入晶体的速度，然而化学势与所有组元的浓度，以及界面上的浓度、压力等因素有关，因此又与质量和热量传输相耦合。为了决定固液界面瞬间的位置和形状，必须同时考虑系统的质量、动量和能量的守恒。为了了解整个过程的程序性，本节将从流体三个最基本的原始方程出发，随后应用有关物理判据，简化原始方程，了解界面附近流体运动的物理含义。

质量、动量和能量守恒定律，都是描述确定的物质客体存在和运动形式的普遍物理规律。因而，我们研究这些定律在流体这种特殊形态物质中的数学表示时，首先要做的，就是取出一个特定的物质体系，然后，才能考察该体系质量、动量和能量的变化方式。雷诺给出了一个普适的运动学关系式，定量描述一个运动着的流体物质体系的物理量如何随着时间而变化。雷诺输运公式指出，一个物质体系内某种流体物理量的增加率，等于体系在该时刻所占的那个空间域中的同一物理量的增加率，加上单位时间内由区域边界流出的该物理量的总通量。利用雷诺输运公式，我们可以方便的建立起表示各种物理量守恒定律的数学方程式。

2.1　质量传输过程

一般来说，凝固过程中必然存在着分凝现象。图6.2-10显示了双组元体系的分凝现象。有效分凝系数 $k_{eff}=c_0^s/c_\infty^l$ 与复杂的热量和质量输运条件以及凝固速度有关。鉴于这样的考虑，为了获得均匀优质的单晶，应该从与材料制备有关的物理和化学条件出发，定量研究凝固界面附近的流体力学。特别需要关注的是在液固界面附近，溶质有显著变化的溶液区内的流体力学，也就是图6.2-10中所示的 δ_c 区内的流体效应。

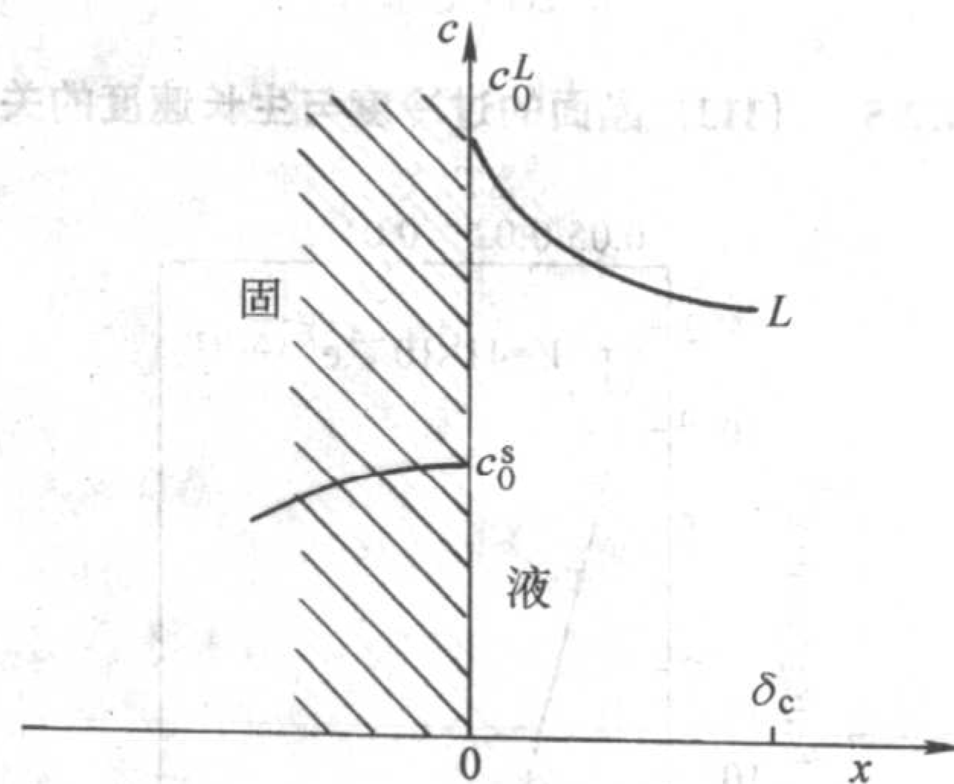


图6.2-10　双组元体系凝固时固液界面上的分凝现象

δ_c 为液固界面附近，溶质有显著变化的溶液区

双组元体系在凝固时，溶液区内的动量、质量和能量输运可分别通过动量守恒（Navier－Stokes）方程、质量守恒（连续性）方程和能量方程的严格求解来获得。但这是非常困难的，至今只有几个理想状态才能严格求解。因此，人们

寻找简化方程的求解方法。另一方面，由于受到实验技术的限制，对于固液界面附近，溶液一侧的边界层内流体效应一直缺乏深入的实验观测。近年来，研究者开始重视凝固过程中界面质量流（大小约为材料微结构尺度，例如晶粒、胞晶、枝晶等）的作用，试图用界面质量流的观点解释某些实验现象，并对材料最终结构、成分的分析，取得了一定的结果。作者与他的合作者在观察氧化物晶体生长过程时，在胞状结构附近发现了界面质量流现象。但至今尚缺少对凝固过程中界面质量流进行深入的分析和观测。

本节在普适的质量输运方程的基础上，采用二维模型的无量纲 P_e^c 数，讨论普适质量输运模型在材料制备中的应用。明确地指出在溶质边界层内存在着由扩散引起的沿着固液界面流动的整体流。并以实时观测法研究氧化物晶体生长的实验为例，形象地显示了界面质量流效应。

2.1.1 二维双组元模型界面质量流

在很多材料科学的文献中能找到溶质纯扩散流的物理方程式，但对扩散流的含义常有不同的解释。扩散可定义为相对于体系平均速度的某个组元流。在二维双组元模型中，它是坐标 x，y 的函数，现选择 x 方向平行于固液界面，y 方向垂直于固液界面。组元 a 的总质量流，

$$\boldsymbol{n}_a(x,y)=\rho_a\boldsymbol{v}_a(x,y)=\rho_a\boldsymbol{v}(x,y)+\rho D_{ab}\nabla W_a(x,y) \tag{6.2-2}$$

为方便起见，以下式中（x，y）均不出现。式中，ρ_a 是组元 a 的质量密度，$\boldsymbol{v}$ 是组元 a 的流速，$\boldsymbol{v}$ 体系平均速度，D_{ab}溶质 a 对应于溶剂 b 的扩散系数，$W_a=\rho_a/\rho$，是组元 a 的质量比。由于人们习惯把自然对流和强迫对流定义为对流项，因此式（6.2-2）右边的第一项 $\rho_a\boldsymbol{v}$ 可称为溶质扩散引起的整体流。其中，体系质量平均速度，

$$\boldsymbol{v}=\frac{1}{\rho}\sum\rho_i\boldsymbol{v}_i \tag{6.2-3}$$

在不考虑自然对流和强迫对流的情况下，在凝固界面处的体系质量平均速度亦不为零。

例如，双组元体系的溶液晶体生长，在稳态条件下，溶剂 b 被排斥在固液界面的溶液一侧，且 $v_b\ll v_a$，因此，$v_b\approx 0$，那么由式（6.2-3）可得，$\boldsymbol{v}=W_a\boldsymbol{v}_a$ 从而

$$\rho_a\boldsymbol{v}=\rho_aW_a\boldsymbol{v}_a=\boldsymbol{n}_aW_a \tag{6.2-4}$$

由于人们习惯把自然对流和强迫对流定义为对流项，因此式（6.2-2）右边的第一项 $\rho_a v$ 可称为溶质扩散引起的整体流。在流体力学的普适方程中，例如双组元扩散方程中的流速不仅要考虑自然对流和强迫对流，还必须包含溶质扩散引起的整体流。将式（6.2-4）代入式（6.2-2），在纯扩散状态下，双组元体系的组元 a 的总质量流，

$$\boldsymbol{n}_a=\frac{\rho D_{ab}}{1-W_a}\cdot\nabla W_a \tag{6.2-5}$$

不同于文献中广泛使用的组元 a 的扩散流，

$$\boldsymbol{n}_a=\rho D_{ab}\nabla W_a \tag{6.2-6}$$

式（6.2-6）适合于低掺杂或同组分熔体晶体生长。这时，$W_a\ll 1$。但在溶液生长，高掺杂熔体晶体生长或金属凝固时，式（6.2-5）的应用是合适的。如果不考虑具体的生长方法和条件，一概使用式（6.2-6）讨论扩散流，就会忽略一些物理效应在凝固中的作用。

2.1.2 双组元扩散方程与二维模型的无量纲 P_e^c 数

考虑等温、等压双组元体系，溶质流应是流体的主要形式。式（6.2-7）为流体扩散方程，

$$\underset{\text{密度变化率}}{\frac{\partial}{\partial t}\rho_i}=-\nabla\cdot\rho_i\boldsymbol{v}_i=-[\underset{\text{对流}}{\nabla\cdot(\rho_i\boldsymbol{v})}-\underset{\text{扩散}}{\nabla\cdot(\rho D_{ab}\nabla W_i)}] \tag{6.2-7}$$

式（6.2-7）右边的第一项对流效应，不仅包含了重力对流，亦包含了由溶质扩散而引起的整体流。

在稳态条件下，式（6.2-7）的左边为零。由矢量公式$\nabla\cdot(f\boldsymbol{g})=\nabla f\cdot\boldsymbol{g}+\rho\nabla\cdot\boldsymbol{g}$，右边第二项可写成，

$$\nabla\cdot(\rho D_{ab}\nabla W_i)=\nabla(\rho D_{ab})\cdot\nabla W_i+\rho D_{ab}\nabla\cdot\nabla W_i \tag{6.2-8}$$

体系的总密度 ρ 为常数，所以式（6.2-8）为

$$\nabla\cdot(\rho D_{ab}\nabla W_i)=\rho D_{ab}\nabla^2W_i \tag{6.2-9}$$

式（6.2-7）右边第一项，

$$\nabla\cdot(\rho_i\boldsymbol{v})=\nabla\rho_i\boldsymbol{v}+\rho_i\nabla\cdot\boldsymbol{v} \tag{6.2-10}$$

由质量连续性方程，并考虑到稳态条件及体系总密度 ρ 为常数，与坐标无关，可得$\nabla\cdot\boldsymbol{v}=0$。式（6.2-10）可简化为

$$\nabla\cdot(\rho_i\boldsymbol{v})=\nabla\rho_i\cdot\boldsymbol{v} \tag{6.2-11}$$

将式（6.2-9）和式（6.2-11）代入式（6.2-7），可得

$$\nabla\rho_i\cdot\boldsymbol{v}=\rho D_{ab}\nabla^2W_i,$$

定义 $W_i=\dfrac{\rho_i}{\rho}$，则得

$$\nabla W_i\cdot\boldsymbol{v}=D_{ab}\nabla^2W_i \tag{6.2-12}$$

采用无量纲参数，

$$U=\frac{\boldsymbol{v}}{U_0};\quad X=\frac{x}{L},\quad Y=\frac{y}{L}$$

在稳态条件下，对均匀质量密度，即 ρ 为常数的流体，式（6.2-7）可以改写为

$$U\cdot\nabla W_i=\frac{D_{ab}}{U_0L}\nabla^2W_i\equiv\frac{1}{P_e^c}\cdot\nabla^2W_i \tag{6.2-13}$$

这是一组无量纲参数组成的双组元扩散方程。式（6.2-13）中的坐标亦变换成 $X=x/L$，$Y=y/L$，∇ 亦成无量纲算符。式（6.2-13）的右边显示了固液界面附近，溶质质量比梯度（∇W_i）的散度。它的存在显示了∇W_i 在该处有堆积（生长）或消失（溶解）。式（6.2-13）左边表示∇W_i 在体系质量平均流方向（U）的投影。凝固时，要求溶质质量比梯度（∇W_i）不能与平均流方向（U）垂直。P_e^c 定义为

$$P_e^c\equiv U_0L/D_{ab} \tag{6.2-14}$$

式中，L 和 U_0 分别为双组元扩散方程的特征长度和特征速率。P_e^c 表示对流与扩散流的比率。必须指出，式（6.2-14）中表示的对流亦包含了由溶质扩散而引起的整体流。由流体力学边界层定义可知，当 $P_e^c\geq 1$ 时，组元流的浓度变化将被限制在界面边界层内。这时，凝固过程的特征长度可用 δ_c 来表征。δ_c 为固液界面附近溶液一侧，溶质有显著变化的溶液区厚度，亦称溶质边界层厚度。为了形成溶质边界层，溶液内溶质扩散系数越大，就需要大的特征速率 U_0，来阻止速度在整个系统内发生变化，而被局限在小范围凝固区（边界层）内。在凝固边界层内，需谨慎地选择特征速率 U_0。在二维模型中，它是坐标 x，y 的函数，将其在固液界面处进行泰勒级数展开至一级，

$$U_0(x,y)=U_0(0,0)+\frac{\partial U_0(x,0)}{\partial x}\Delta x+\frac{\partial U_0(0,y)}{\partial y}\Delta y \tag{6.2-15}$$

令

$$\Delta U_0(x,y)\equiv\frac{\partial U_0(x,0)}{\partial x}\Delta x+\frac{\partial U_0(0,y)}{\partial y}\Delta y \tag{6.2-16}$$

将式（6.2-16）代入式（6.2-15）中得到，

$$U_0(x,y)=U_0(0,0)+\Delta U_0(x,y) \tag{6.2-17}$$

由式（6.2-17）可知，特征速率 U_0 在固液界面处进行泰勒级数展开后，U_0（x，y）由二部分组成。在固液界面处的 U_0（0，0）即为界面结晶流。在忽略固液相在界面处的密度差，它相当于凝固速度 V_s。式（6.2-17）右边第二项 ΔU_0（x，y）描述了在固液界面附近溶液相一侧整体流，它相对

于凝固速度 V_s 而言，是一级修正效应。将式（6.2-17）代入式（6.2-14），并按上所述，取 $L=\delta_c$，$U_0(0,0)=V_s$，可得到二维模型的 P_e^c 数。在 y 方向，即垂直于界面的方向，

$$P_{e_y}^c=\frac{\delta_c}{D_{ab}}\left(U_0(0,0)+\frac{\partial U_0(0,y)}{\partial y}\Delta y\right)$$

$$=\frac{\delta_c}{D_{ab}}\left(V_s+\frac{\partial U_0(0,y)}{\partial y}\Delta y\right)$$

$$=\frac{\delta_c V_s}{D_{ab}}\left(1+\frac{\partial U_0(0,y)}{\partial y}\Delta y/V_s\right) \quad (6.2\text{-}18)$$

令，$d_0=\dfrac{D_{ab}}{V_s}$，$d(0,y)=D_{ab}\Big/\left(\dfrac{\partial U_0(0,y)}{\partial_y}\Delta y\right)$ (6.2-19)

则 $$P_{e_y}^c=\frac{\delta_c}{d_0}\left[1+d_0/d(0,y)\right] \quad (6.2\text{-}20)$$

当不考虑界面上的滑移，则 V_s 垂直于界面。由于 $d_0<d(0,y)$，式（6.2-20）可简化为 $P_{e_y}^c=\dfrac{\delta_c}{d_0}$。$d_0$ 可称为特征扩散长度。在 x 方向，即平行于界面的方向，

$$P_{e_x}^c=\frac{\delta_c}{D_{ab}}\left(\frac{\partial U_0(x,0)}{\partial_x}\Delta x\right)=\delta_c/d(x,0) \quad (6.2\text{-}21)$$

其中，$$d(x,0)=D_{ab}\Big/\frac{\partial U(x,0)}{\partial x}\Delta x \quad (6.2\text{-}22)$$

在平行于界面方向，同样存在整体流，它与扩散流的比率由 $P_{e_x}^c$ 表征。当 $d(x,0)<\delta_c$ 时，$P_{e_x}^c>1$。这说明，在研究界面附近流体效应时，不能忽略由扩散流而引起的沿着界面方向的溶质整体流的作用。

对一部分材料，实验能测量界面附近溶质浓度的分布，并考虑到动量、能量与质量守恒的相似性，人们期待着通过材料凝固时质量流的研究，来更广泛地理解凝固过程界面流体效应。

2.1.3 氧化物晶体界面质量流的实验观测

作者在观察氧化物晶体 $KNbO_3$ 溶液生长时，在胞状结构附近发现了界面质量流，图 6.2-11 显示了它的形貌。实验能清楚地观察到在晶胞周围溶液区内环绕于界面的质量流 $\Delta U_0(x,y)$。

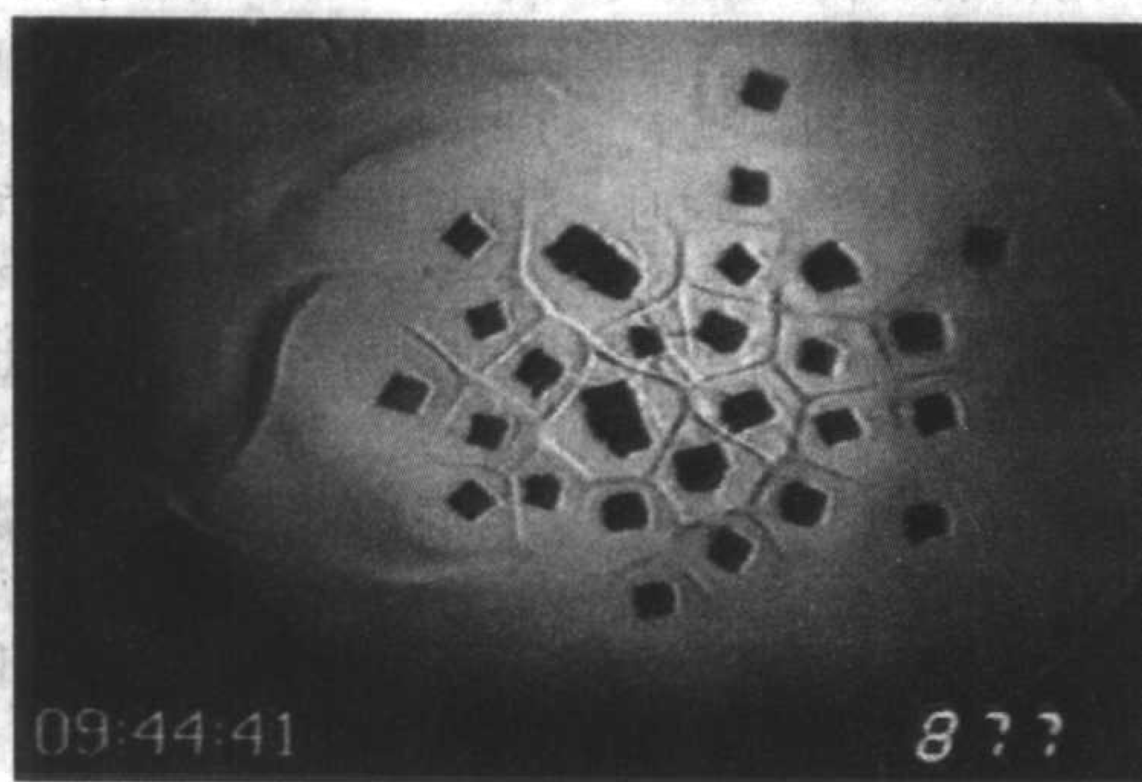


图 6.2-11 $KNbO_3$ 晶胞周围的微对流

作者在研究氧化物 $KNbO_3$ 晶体生长动力学时，测量了 V_s，d_0 以及 δ_c，表6.2-2 显示了实验结果，可以看出，当扩散而引起的整体流在溶质边界层内起到支配作用时，$\delta<\delta_c$，从而证实了本文对微对流物理效应描述的正确性。

表 6.2-2 $KNbO_3$ 晶体 V_s，d_0 以及 δ_c 的实验测量值

融化 $KNbO_3 \cdot Li_2B_4O_7$	D_{ab} /$cm^2 \cdot s^{-1}$	V_s /$mm \cdot s^{-1}$	d_0 (D_{ab}/V_s) /mm	δ_c /mm	d_0/δ_c
扩散引起	10^{-4}	0.5	0.02	0.075	<1
扩散引起		0.2	0.05		<1

2.2 动量传输过程

多组元体系动量守恒方程，Navier-Stokes 方程为

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho\boldsymbol{v}=-[\nabla\cdot\rho\boldsymbol{v}\boldsymbol{v}]-\nabla p+[\nabla\cdot\boldsymbol{\tau}]+\rho g \quad (6.2\text{-}23)$$

动量变化率　对流　压力　黏力传输　重力

其中，$\boldsymbol{\tau}$ 是黏滞应力张量，式（6.2-23）表示单位质量流体的动量变化，是由于通过压力、黏滞切应力以及外力作用，使之加速或减速而引起的动量变化之和。将式（6.2-23）改写成分量形式

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho v_i=-[\nabla(\rho v_i\boldsymbol{v})]-(\nabla^d)_i+(\nabla\cdot\boldsymbol{\tau})_i+\rho g_i \quad (6.2\text{-}23a)$$

忽略体积力（body force），即 ρg_i 项忽略。在稳态条件下，ρ 和 v_i 不随时间变化，式（6.2-23a）的左边为零。式（6.2-23a）变成

$$0=-[\nabla\cdot(\rho v_i\boldsymbol{v})]-(\nabla p)_i+(\nabla\cdot\boldsymbol{\tau})_i \quad (6.2\text{-}24)$$

由矢量公式 $\nabla\cdot(fg)=\nabla f\cdot g+f\nabla\cdot g$，式（6.2-24）中右边第一项可写成，

$$-[\nabla\cdot(\rho v_i\boldsymbol{v})]=-[(\nabla\rho v_i)\cdot\boldsymbol{v}+\rho v_i\nabla\cdot\boldsymbol{v}]$$

在稳态条件下，由连续性方程可得 $\nabla\cdot\boldsymbol{v}=0$，因此，式（6.2-24）中右边第一项再次简化成，

$$-\nabla\cdot(\rho v_i\boldsymbol{v})=-(\nabla\rho v_i)\cdot\boldsymbol{v} \quad (6.2\text{-}25)$$

将式（6.2-25）代入式（6.2-24）

$$\nabla(\rho v_i)\cdot\boldsymbol{v}=-(\nabla p)_i+(\nabla\cdot\boldsymbol{\tau})_i \quad (6.2\text{-}26)$$

其中，粘滞应力张量分量的表示式：

$$(\boldsymbol{\tau})_{ij}=\mu\frac{\partial v_i}{\partial x_j} \quad (6.2\text{-}27)$$

由式（6.2-26）右边第二项

$$(\nabla\cdot\boldsymbol{\tau})_i=\left(\frac{\partial}{\partial x_j}\mu\frac{\partial}{\partial x_j}v_i\right)=\mu\left(\frac{\partial}{\partial x_j}\frac{\partial}{\partial x_j}v_i\right) \quad (6.2\text{-}28)$$

将式（6.2-28）代入式（6.2-26）

$$\nabla(\rho v_i)\cdot\boldsymbol{v}=-(\nabla p)_i+\mu\left(\frac{\partial}{\partial x_j}\frac{\partial}{\partial x_j}v_i\right) \quad (6.2\text{-}29)$$

根据拉普拉斯算符的定义式

$$\nabla\cdot\nabla=\nabla^2=\frac{\partial}{\partial x_j}\cdot\frac{\partial}{\partial x_j} \quad (6.2\text{-}30)$$

将式（6.2-29）的分量表示式改写为矢量式，

$$\nabla(\rho\boldsymbol{v})\cdot\boldsymbol{v}=-(\nabla p)+\mu\nabla^2\boldsymbol{v} \quad (6.2\text{-}31)$$

现采用无量纲变量

$$\boldsymbol{U}=\frac{\boldsymbol{v}}{U_0},\quad \boldsymbol{X}=\frac{\boldsymbol{x}}{L},\quad P=\frac{p}{P_0}$$

代入式（6.2-31），整理成

$$\boldsymbol{U}\cdot\nabla\boldsymbol{U}=-\frac{P_0}{\rho U_0^2}\nabla P-\frac{1}{R_e}\nabla^2\boldsymbol{U} \quad (6.2\text{-}32)$$

其中 $$R_e=\frac{L\rho U_0}{\mu}=\frac{LU_0}{\nu} \quad (6.2\text{-}33)$$

称为无量纲 Reynolds 参数，$\nu=\dfrac{\mu}{\rho}$ 为运动学黏滞系数。

在大部分晶体生长的流体形态中，式（6.2-31）右边的第一项可以忽略。因此，R_e 表示惯性力和黏滞力的比率。

注意到式（6.2-32）与前节无量纲对流-扩散方程式（6.2-13）的相似性，在速度和浓度边界条件相似的条件下，可以通过衡量 R_e 和 P_e^c 值来对比流体动量和质量分布。我们将用图解法来表示晶体生长过程中动量、质量以及后节将涉及的热量三者在固液界面附近溶液一侧的分布图。

式（6.2-33）很好的说明了流体黏滞系数的作用，它是有效控制动量传输的参数。黏滞系数越大，由固液界面向液体深部动量扰动的传输（也可看作动量扩散）就越深。它非

常相似于由 D_{ab} 控制的质量扩散。因此我们可以得出一个结论，衡量流体速度场和质量场可以通过对比 R_e 和 P_e^c 来获得。就晶体生长而言，我们最感兴趣的固液界面附近速度和浓度转换区尺寸，即 δ_c 和 δ_v，在相同的熔体特性和层流边界条件的情况下，

$$\frac{\delta_v}{\delta_c}=C_1\left(\frac{\nu}{D_{ab}}\right)^n=C_1\left(\frac{R_e}{P_e^c}\right)^n \tag{6.2-34}$$

其中，$C_1\approx1$，$n=1/2$，P_e^c 和 R_e 的比率，亦称为 Schidt 数，

$$S_c=\frac{P_e^c}{R_e}=\frac{U_0L}{D_{ab}}\cdot\frac{\nu}{U_0L}=\frac{\nu}{D_{ab}} \tag{6.2-35}$$

它反应了动量和质量扩散的比率。将一些物质特性参数代入式（6.2-35），由表 6.2-3 可知，气体的 S_c 值在 0.1~1 之间，且大部分在 1 左右。而液体的 S_c 数大多高于 10，特别注意的是氧化物溶液的 S_c 值为 10^3 左右，这表明，$\delta_v\gg\delta_c$，如图 6.2-12b 所示，在浓度变化区内，流体速度很小。图 6.2-12 有很大的实用价值。例如，氧化物溶液晶体生长时，在固液界面附近溶液一侧很小的区域内，质量的变化很大，而流速很小，且变化亦小，这表明质量的扩散是制约晶体生长的一个重要因素。

表 6.2-3　不同流体的运动学黏滞系数、扩散系数以及 S_c 值

流体	T/℃	压力/kN	ν/$cm^2\cdot s^{-1}$	D_{AB}扩散剂/$cm^2\cdot s^{-1}$	$N_{SC}=\nu/D_{AB}$
氢	1 000	7 600	12	−18（CO_2）	0.7
空气	0	7 600	0.13	0.2（H_2O）	0.6
水	25		10^{-2}	1.6×10^{-3}（NaCl）	6×10^2
KBr	780		7×10^{-3}	4.9×10^{-3}（Ag^+）	约 10^2
Ga	30		3×10^{-4}	2×10^{-5}	15
Si	1 420		4×10^{-3}	7×10^{-4}	5.7
GaAs	1 240		3×10^{-3}	1.2×10^{-4}	25
Al_2O_3	2 100		0.3	2.2×10^{-4}	1400

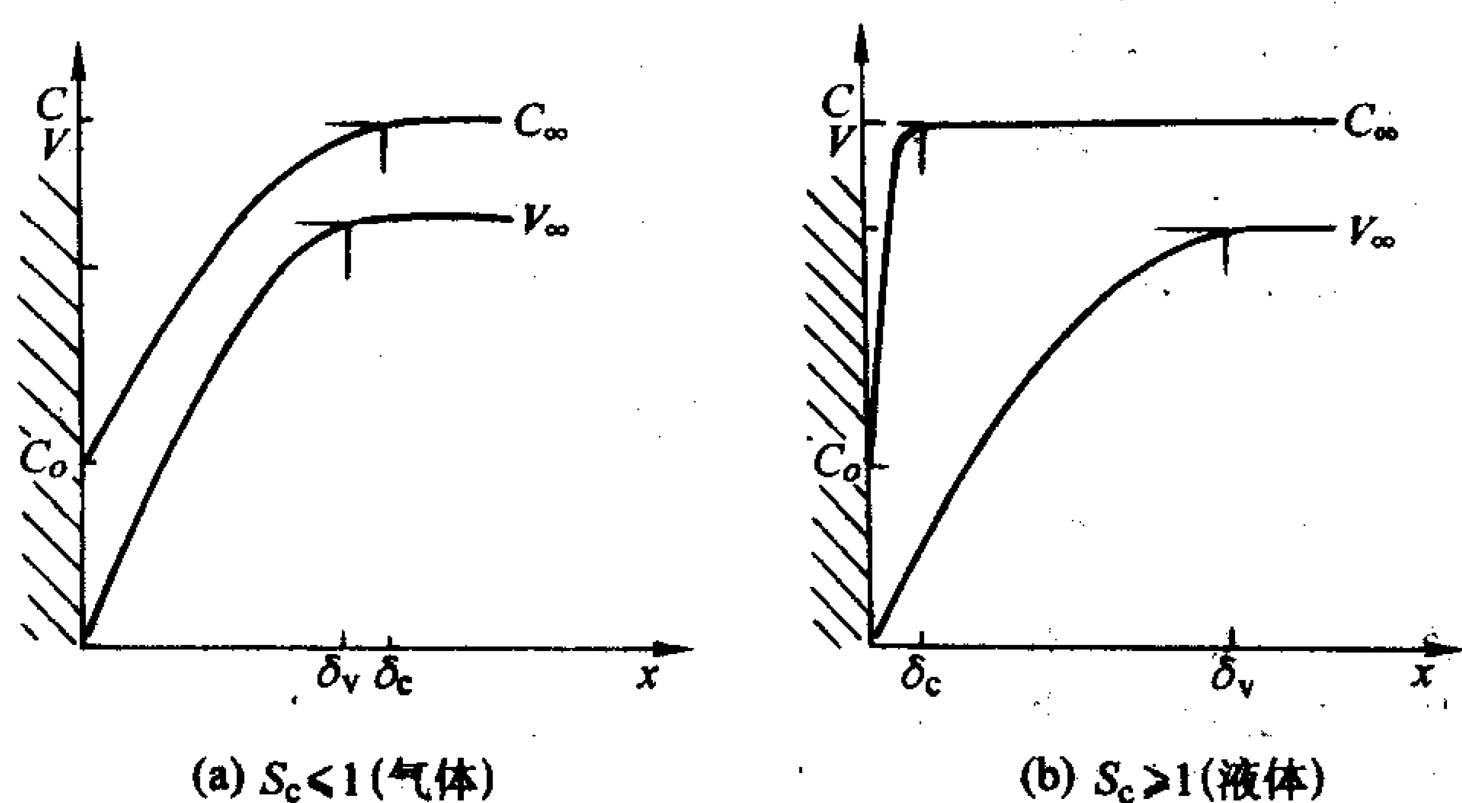


图 6.2-12　小 S_c 数和大 S_c 数流体质量边界层厚度和速度边界层厚度的比较

2.3　热量传输过程

能量守恒方程为

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho\left(u+\frac{1}{2}v^2\right)=-\left[\nabla\cdot\rho\boldsymbol{v}\left(u+\frac{1}{2}v^2\right)\right]-(\nabla\cdot\boldsymbol{q})-$$

内能和动能的变化率　　能量流　　传热进入的热流量

$$(\nabla pv)+(\nabla\cdot[\boldsymbol{\tau}\cdot\boldsymbol{v}])+\rho(\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{g}) \tag{6.2-36}$$

压力流进的热量　　黏滞动量流　　流入的重力势能

在稳态条件下，内能和动能均不随时间变化，式（6.2-36）的左边，

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho\left(u+\frac{1}{2}v^2\right)=0$$

当给定流体的流速小于声速且 $\partial p/\partial t$ 可忽略的情况下，可不考虑机械能向热能的转换。这样，式（6.2-36）右边的最后三项，以及单位质量流体的动能项都为零。

式（6.2-36）右边的热导项，

$$-(\nabla\cdot\boldsymbol{q})=-k\nabla T$$

式中，k 为热导率。

现对内能 u 作如下考虑，由热力学第一定律，

$$du=dQ+pdV \tag{6.2-37}$$

对不可压缩流体，$dV=0$，式（6.2-37）可简化为 $du=dQ$，在等压条件下，$dQ=C_pdT$，两边积分

$$u=C_pT \tag{6.2-38}$$

将式（6.2-38）代入式（6.2-36），并考虑上述简化条件，式（6.2-36）可改写成，

$$\nabla(\rho\boldsymbol{v}C_pT)=\nabla\cdot(k\nabla T) \tag{6.2-39}$$

式（6.2-39）的左边用矢量公式运算，并考虑到连续性方程，

$$\rho C_p\nabla(\boldsymbol{v}T)=\rho C_p[(\nabla T)\cdot\boldsymbol{v}+T\nabla\cdot\boldsymbol{v}]$$
$$=\rho C_p\boldsymbol{v}\cdot\nabla T$$

从而，式（6.2-39）改写为

$$\rho C_p\boldsymbol{v}\cdot\nabla T=k\nabla^2T$$

$$\boldsymbol{v}\nabla T=\frac{k}{\rho C_p}\nabla^2T$$

令 $\kappa=\frac{k}{\rho C_p}$，称为热扩散系数，

$$\boldsymbol{v}\cdot\nabla T=\kappa\nabla^2T \tag{6.2-40}$$

为了比较界面热量、质量和动量传输，我们仿照前面的做法，对式（6.2-40）进行无量纲化，进行适当的简化后，可以得出

$$U\cdot\nabla T=\frac{1}{Pe^T}\nabla^2T \tag{6.2-41}$$

$$Pe^T=U_0L/\kappa \tag{6.2-42}$$

式中，Pe 被称为热 Peclet 数，它表示了热对流和热导（扩散）的权重比。由于式（6.2-41）与前节式（6.2-32）的相似性，δ_t 和 δ_v 可写成，

$$\frac{\delta_t}{\delta_v}\approx C_2\left(\frac{\kappa}{\nu}\right)^n=C_2\left(\frac{Re}{P_e^T}\right)^n \tag{6.2-43}$$

式中，C_2 为 1，当 $\nu/\kappa\gg1$ 时，指数 $n=1/3$；$\nu/\kappa\to0$ 时，$n\to1$。比值 ν/κ 称为 Prandtl 数，它表示了热量流和动量流的相对强度。表 6.2-4 表示了不同流体的 Pr 数。图 6.2-13 示

意了不同流体群在固液界面处的速度和浓度分布，由图6.2-13（a）可知，金属和半导体溶液的 $\delta_t > \delta_v$，但对氧化物溶液和水溶液，δ_v 比 δ_t 宽。

表6.2-4　各类流体的运动学黏滞系数、热扩散系数和 Pr 数

流体	T/℃	ν /cm²·s⁻¹	κ /cm²·s⁻¹	$N_{Pr}=\nu/\kappa$
氢	1 000	11.6	16.9	0.68
空气	50	0.18	0.26	0.71
水	0	1.8×10^{-2}	约 10^{-3}	15
	50	5.5×10^{-3}	约 10^{-2}	6
Zn	420	4.4×10^{-3}	0.2	2.2×10^{-2}
Si	1 430	0.13	0.03	4×10^{-2}
Al_2O_3	2 070	0.35	约 10^{-2}	约 40

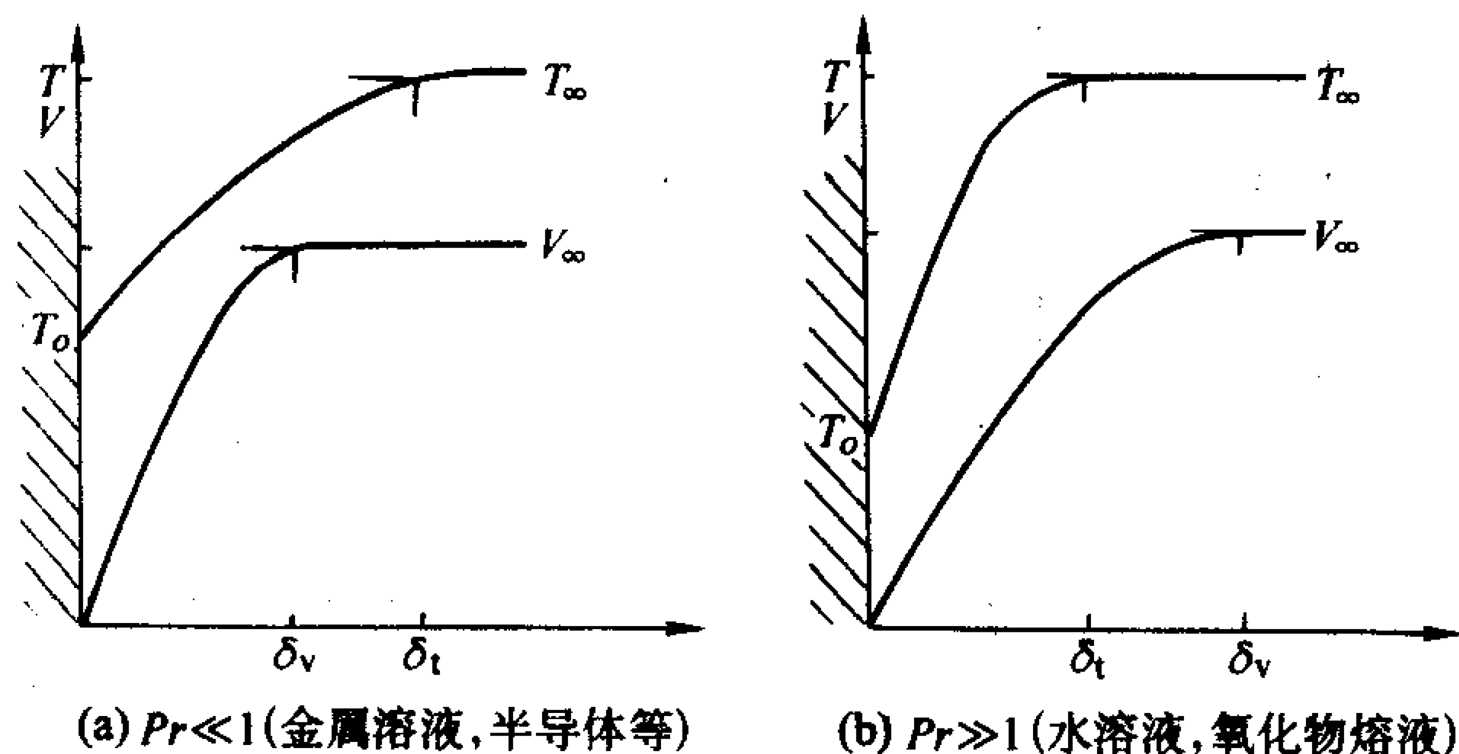


图6.2-13　不同流体群固液界面附近速度和温度分布示意图

最后，为了比较界面质量和热量传输，相似于式（6.2-43），可得

$$\frac{\delta_t}{\delta_c}\approx C\left(\frac{\kappa}{D_{ab}}\right)^n = C\left(\frac{Pe^c}{Pe^T}\right)^n \qquad (6.2\text{-}44)$$

这里热量和质量流强度比 $Pe^c/Pe^T = Sc/Pr$ 常被称为Lewis数 Le。图6.2-14示意了不同流体群，在固液（气）界面处的浓度和温度分布情况。熔融氧化物 $\delta_t > \delta_c$，约为 δ_c 的10倍。式（6.2-43），式（6.2-44）以及前节的式（6.2-34）有其实用性，可以估计在界面处浓度、温度和速度的分布情况。由于实验上比较容易测量界面处的浓度分布，因此通过上述三式可以进一步了解其他两个物理量的分布。

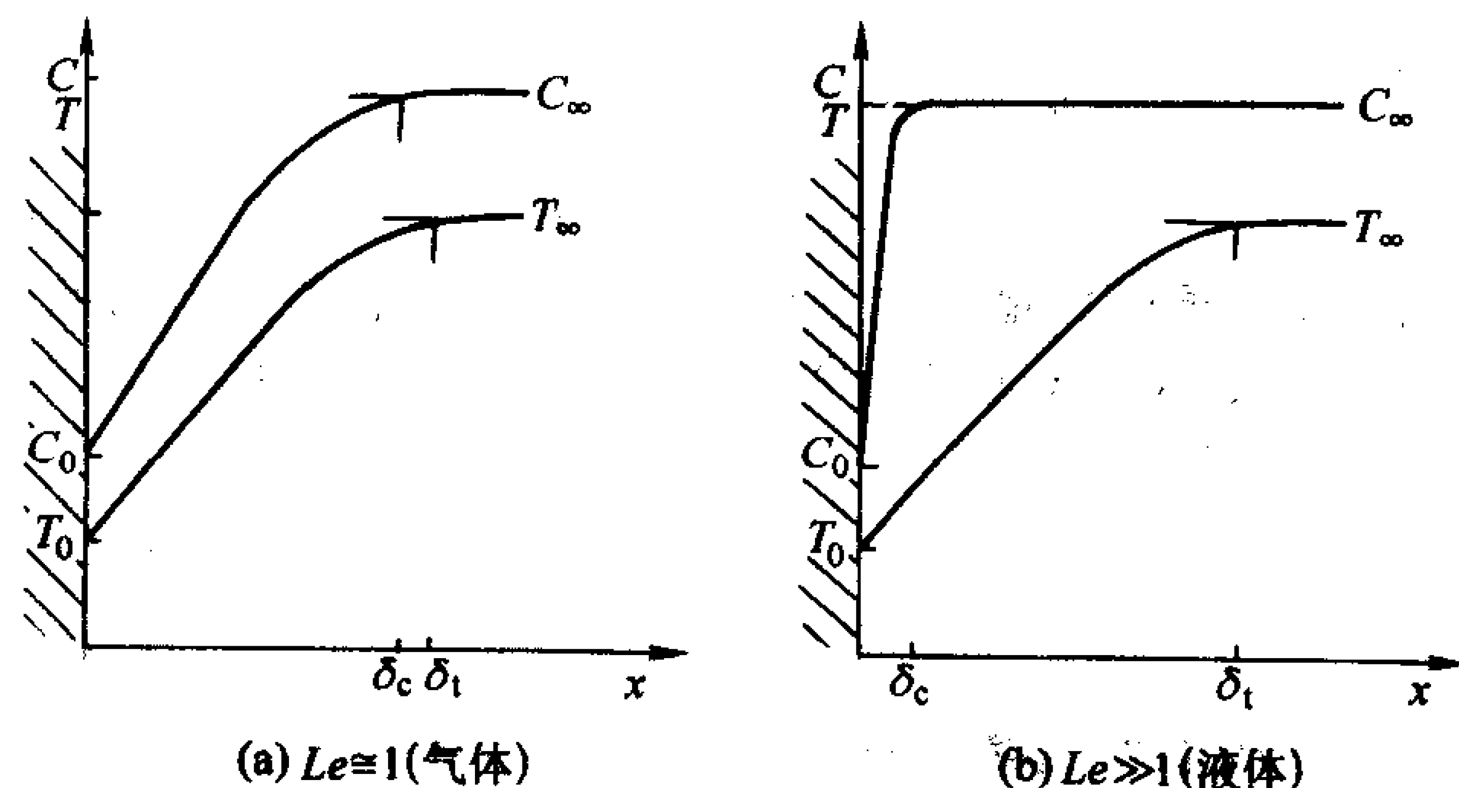


图6.2-14　小 Le 数和大 Le 数流体固液界面附近浓度和温度分布示意图

金蔚青等人，采用旋转晶体方法测量了 $KNbO_3$ 晶体界面附近的 δ_v，δ_t 和 δ_c 的分布情况，图6.2-15显示了他们的结果，与理论估计相当一致。

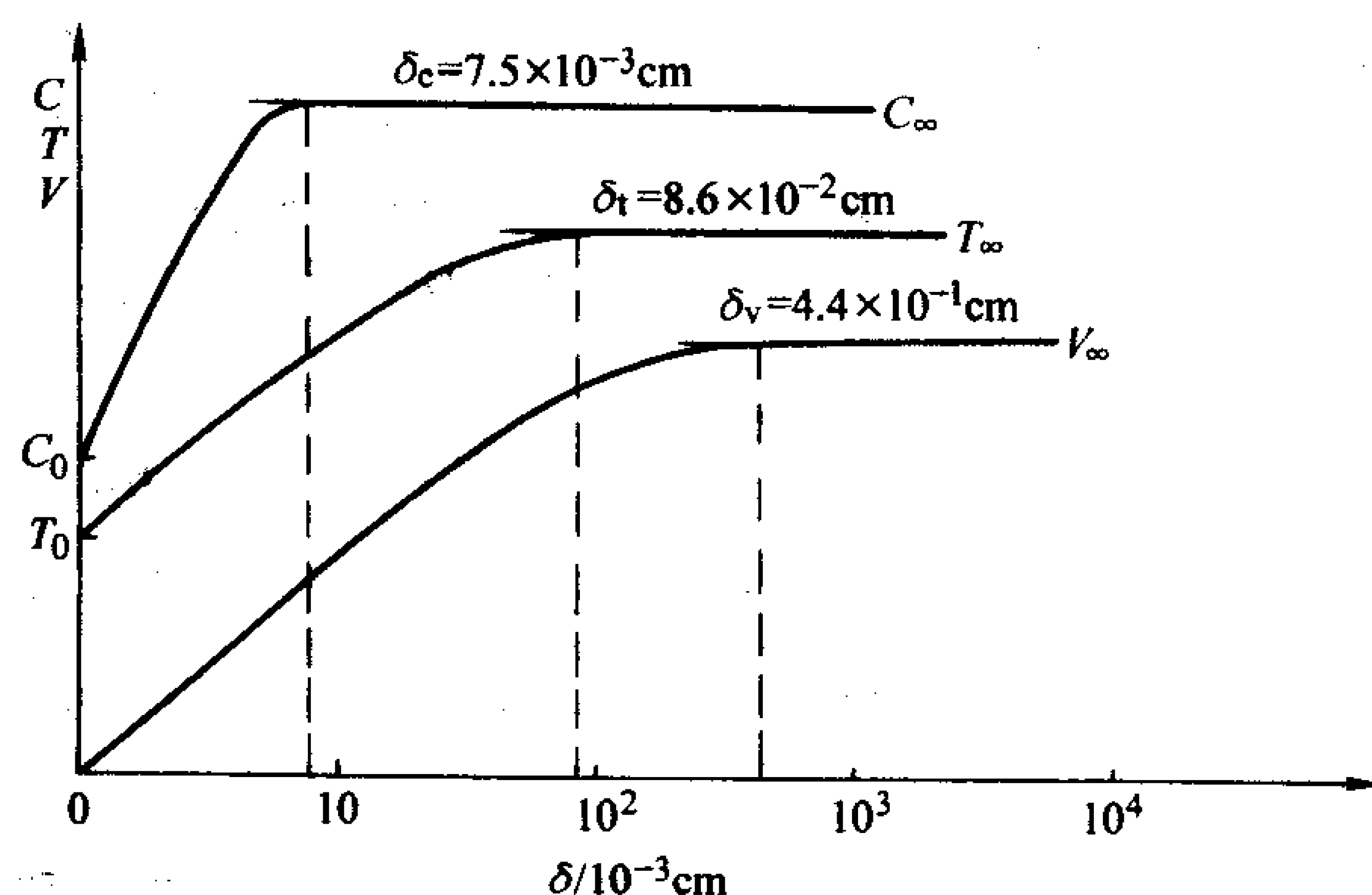


图6.2-15　$KNbO_3$ 熔体的 δ_c，δ_t 以及 δ_v 的实验测量值

三者的相似性是建立在不考虑整体流的情况下，即包括不存在扩散引起的整体流。形式上，它反应了Fick第二定律 $\partial C_a/\partial t = D_{ab}\nabla^2 C_a$ 和热量方程 $\partial T/\partial t = \kappa\nabla^2 T$ 的数学式相似性。因此一般通过热传输文献中热量方程的解来推断晶体生长的质量传输问题，它的确是一种很有效的方法。但是人们可能忽略热扩散和质量传输的本质差异。热扩散可以忽略自扩散，分子的位置始终固定在它们的时间平均坐标上，因此对应于热导流而言，它在质量参考系的位置是稳定的，除非有一个外力而引起对流运动存在。质量传输的过程要比热量传输复杂。在质量传输时，由于不同分子的体积不一，因此，体系内不同位置的不同质量分子互相交换时可以引起局部范围内的质量中心位置发生连续变化。为了用方程式描写质量扩散现象，我们选择这样的体积元，它小于系统的尺度，但大于分子尺度。这样对应于质量参考系而言，在质量扩散时，其质心是连续运动的，我们称之为由扩散而引起的整体流，它限制了质量传输与热量传输的相似性。

最后，说明三种边界层的物理相似性。

把黏滞系数看作动量扩散系数，为了满足动量边界条件，越大的动量扩散就需要更快速的液体流才能阻止由边界层而引入的速度变化扩大到整个流体内（$\frac{VL}{\nu} = Re \gg 1$）。引入边界层的优点在于可以把流体系统分成两个区域，从而简化了动量守恒方程（Navier-Stokes方程）。在边界层外，可以不考虑黏滞效应，即动量扩散效应。在边界层内，垂直于界面的速度梯度远大于平行层的速度梯度。

界面的温度和浓度场可以用类比的方法来求解。把界面看作热量的扩散层，(为热扩散系数，那么进入系统的等温流（方向平行于界面）其温度的变化被限制在窄小范围内的条件是

$$\frac{VL}{\kappa} = Pe^T \gg 1$$

同样，如果把界面看作组元的耗散层，D_{ab} 为组元a相对于b的扩散系数，那么进入系统的均匀组元流，其组元的变化被限制在窄小范围内的条件是

$$\frac{VL}{D_{ab}} = Pe^c \gg 1$$

但这里要指出的一点是，在凝固过程（晶体生长）时，上述的三种流应该是多维流。

2.4　流体非稳态传输过程

晶体生长速率随时间变化导致了组分的不均匀性。非稳态晶体生长的根源在于溶液内非稳态对流，即非稳态表面张力对流和重力对流。至今尚缺乏对非稳态表面张力对流的定量分析研究，本节着重于溶液内的非稳态重力对流。

单组元溶液的重力对流状态由热 R_a 数，

$$Ra = \beta g h^3 \Delta T / \nu\kappa \qquad (6.2\text{-}45)$$

Pr 数和边界层的几何及物理特性等三因素决定，式（6.2-45）中 β 为热扩散系数。图 6.2-16 显示存在垂直方向温度梯度时，不同材料的流动状态。产生对流的临界 Ra^c 值为 1 700。该图亦显示了不同材料产生振荡对流的条件，Ra^{osc} 与 *Pr* 密切相关。例如，氧化物溶液的 *Pr* 数约为 40，它有一个相当广泛的稳态对流区域，期待产生振荡对流所需的温度梯度约为 Ra^c 的 30 倍；对半导体和金属熔体而言，溶液形成对流后，微小的温度梯度的增加，极易产生振荡对流。图 6.2-17 显示了存在着纵向温度梯度时 InSb、气体和水等材料的实验结果。相对于图 6.2-16 而言这只能说是半定量的对流区域图。但是图 6.2-17 清楚地指出，低 *Pr* 数溶液的 Ra^c 和 R_a^{osc} 值非常接近。探讨振荡对流效应的机理是一项非常有意义的工作。Busse 认为，*Pr* 值为 5 是两种不同机理的分界线。由前节图 6.2-13b 可知，对 $Pr > 5$ 的流体，其动量转换区 δ_v 大于 δ_c，当对流一旦形成，导热状态的温度分布容易变形。图 6.2-18 示意了单个对流圈在垂直剖面内的温度分布。当 $Pr \gg 1$，在圈的核心处温度梯度很小，流体对流线集中在边缘加热板处。当 $Pr \ll 1$，能观察到不同的现象。由于对流而引起的温度变化不大，因此，溶液呈导热状态的线形温度分布，从而原始的温度梯度能在相等大的温度范围内存在着。即使增加 *Ra* 数（或者 ΔT）流体仍然能够保持一种整体循环流的特性。

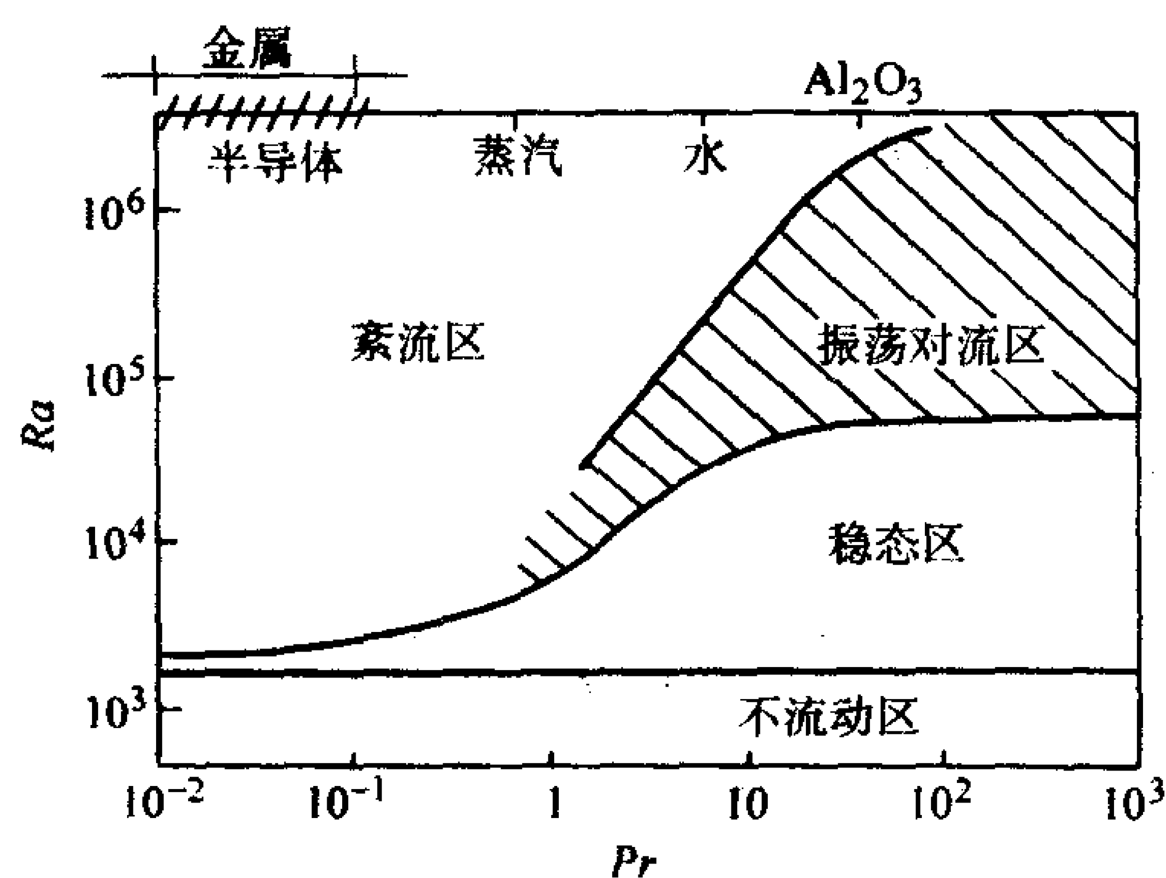


图 6.2-16 不同流体中反映热对流状态的 *Pr* 数和 *Ra* 数的关系图

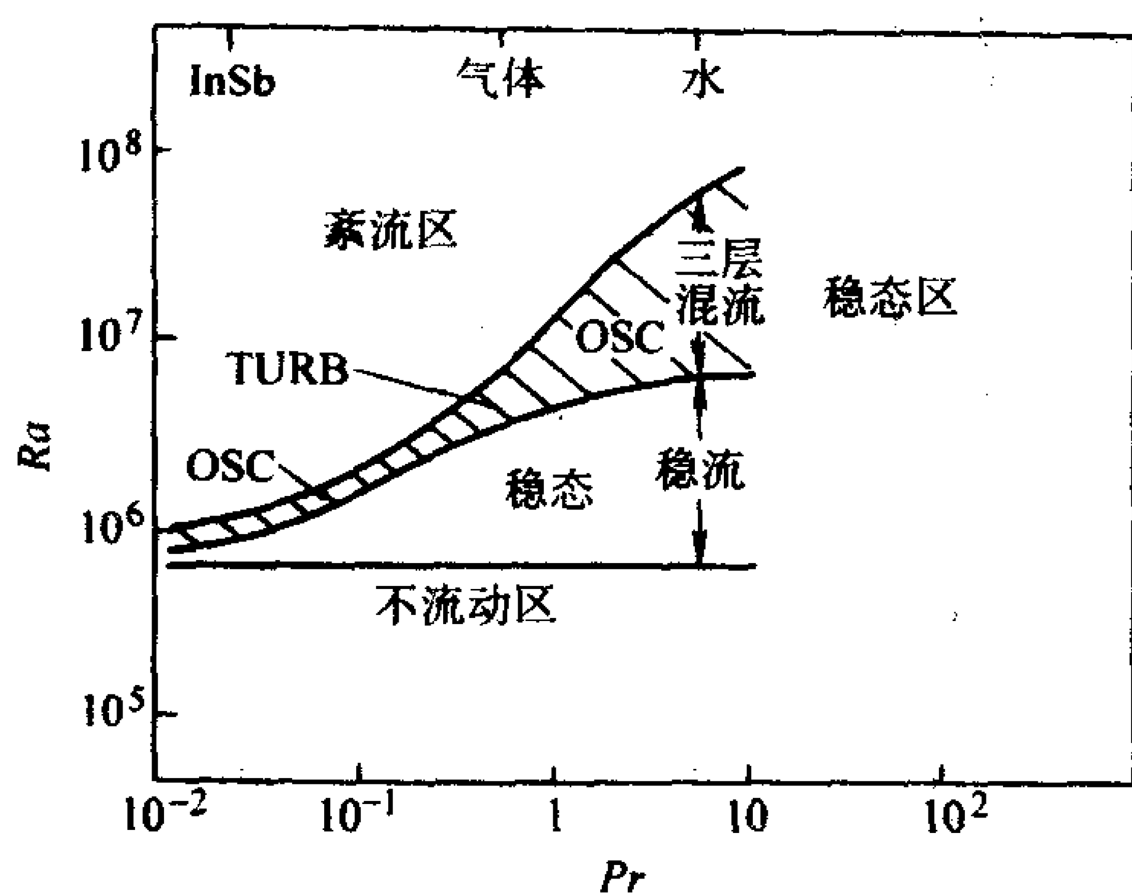


图 6.2-17 由水、气体和 InSb 等材料实验结果表示的半定量对流状态图

这样两种不同形式的流体运动将导致不同的非稳态（振荡）对流。对高 *Pr* 数的流体，重力边界层非稳定性导致了振荡。在温度有明显变化的边界层内，重力流的不断积累和生长，直至达到并超过该区域内的临界 Ra^c。这时，“热流圈”或者“羽状热流”破裂，并再次组成，构成了流体的对流振荡。从“热流圈”的破裂到“新圈”的形成时间小于振荡的“生长”时间，因此，振荡周期基本上被热扩散时间所决定

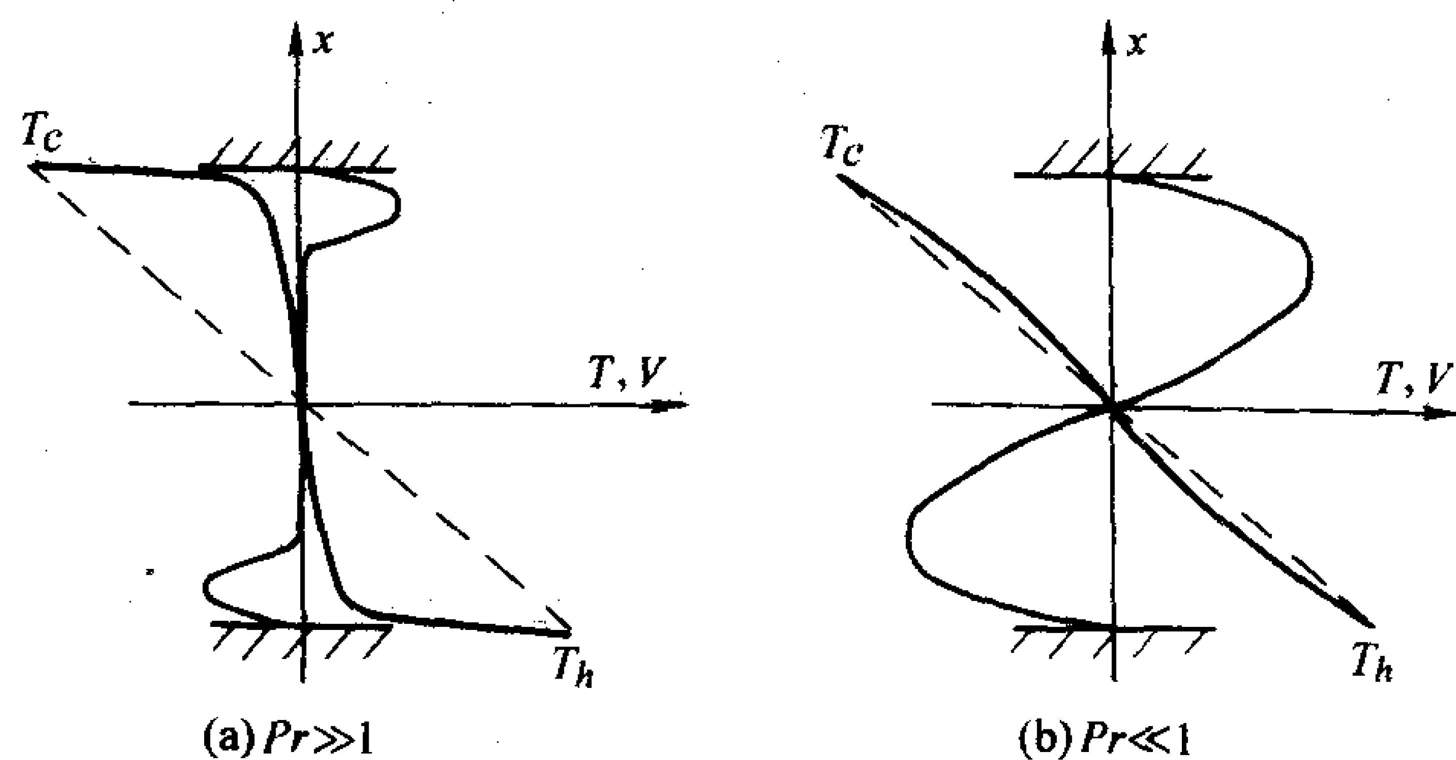


图 6.2-18 二个水平板间的对流圈内的温度（粗线）和速度（细线）的分布示意图

$$\tau_\kappa = d^2 / \kappa \qquad (6.2\text{-}46)$$

式中，d 对应于热边界层长度。

对小 *Pr* 数流体而言，上述的振荡不稳定性起源于“整体”机理，而不是边界层不稳定性。非线形分析已经证实了这种说法，振荡周期由黏滞扩散时间所决定

$$\tau_\nu = d^2 / \nu \qquad (6.2\text{-}47)$$

对两种不同流体的振荡对流频率（f）的估算，其值多在秒－分级，区分两种不同流体振荡的特性参数是 f^2/Ra。这对“整体机理”而言，是有其实用意义的。因为小 *Pr* 数流体一般不透明，从而不能观察流动图象。

最后，让我们应用无量纲分析二种不同性质，即 $Pr \gg 1$ 和 $Pr \ll 1$ 的流体的速度差异。我们知道，对流起始于相同的 *Ra* 数，与 *Pr* 数无关，现我们改写 *Ra* 数为 *Pr* 数与 *Gr* 数的乘积，

$$R_a = PrGr = \frac{\nu}{\kappa} \times \frac{\beta g h^3 \Delta T}{\nu^2} \qquad (6.2\text{-}48)$$

式中，*Gr* 数代表了重力与黏滞力的比率和惯性力与黏滞力比率的乘积，

$$Gr = F_b F_{in} / F_{vis}{}^2 \qquad (6.2\text{-}49)$$

由式（6.2-48）可以推论，对小 *Pr* 数的流体，为了得到相同的 *Ra* 数，就需要较高的 *Gr* 数，由式（6.2-49）较高的 *Gr* 数定格于高惯性力项，也就是较高的流体速度。这种定性的估计与实验结果很吻合。在金属溶液中为了得到相同的 *Ra* 数，其流速比氧化物熔体的速度大 2 个数量级。两种不同性质的流体，它们的流动图像的不同具有很大的应用含义。例如，坩埚的表面光洁度，对氧化物晶体生长很重要，因为流动集中在坩埚的边界区，但对金属凝固坩埚表面光洁度影响就不大。

最后，简单的总结一下晶体生长过程中的流体效应。由于多组元晶体生长溶液的热量和质量的传输效应的复杂性，在材料制备文献中采用了大量的简化模型。除了少些例子已经得到很好的验证外，大多不加鉴别的应用简化模型，产生了一定的混乱。本节立足于反应流体性质的无量纲参数和特征尺度，简化流体力学的基本方程，有效的商讨了晶体生长过程中浓度和温度的分布，通过这些参数的比较，为简化液体动力学效应提供了分析的物理基础。

3 晶体形态稳定性

在晶体生长过程中保持晶体的形态稳定性是生长优质晶体的前提，也是晶体生长工艺中的难点。因此对晶体生长的形态稳定性的研究成为各国研究学者关心的课题。晶体界面非稳定性最早理论解释是产生于 20 世纪 50 年代的组分过冷理论，它是从晶体界面附近形成溶质边界层的角度解释了界

面非稳定性的形成机理。20世纪60年代Mullins和Sekerka提出界面稳定性理论后，人们开始应用稳定性理论来研究晶体形态。后来Chernov对稳定性理论作了进一步的探索，从Berg效应和界面生长动力学的各向异性出发提出了晶体界面的补偿理论，并第一次给出了产生界面非稳定现象的临界尺寸理论公式。80年代以来，晶体形态稳定性领域的研究非常活跃，学者们运用各种方法在该领域的各方面进行了深入的研究。Sunagawa总结了矿物晶体和雪晶等的多面体晶界面非稳定性，从形态学角度指出了晶体界面形态及稳定性与生长机制，生长速度和生长驱动力之间的关系。Tsukamoto和Abe等运用实时观察法进行晶体生长和熔融过程中形貌变化的观察，金蔚青等也运用高温实时观察法研究了氧化物晶体的形貌变化及形态稳定性。同时，Xiao等通过Monte Carlo模拟研究了晶体从光滑界面转变为枝蔓晶的形貌变化过程。近十年来，学者们开展了纯扩散机制下的界面非稳定性形成机理的研究。同时，由于对流效应对晶体界面形态稳定性的重要作用，特别是空间科学技术的迅速发展，对流效应对界面形态稳定性的影响也成为国内外学者的研究热点。本文将简要介绍晶体界面形态稳定性方面的研究进展概况。

3.1 晶体形态稳定性与生长机制

晶体生长速度的各向异性决定了晶体的形态。而晶体的生长速度又是由界面的状态，生长机理和生长驱动力决定的。Sunagawa从晶体形态学角度提出了晶体界面形态及稳定性与生长机制、生长速度和生长驱动力之间的关系，如图6.2-19。在*以下，生长驱动力和生长速度较小，螺位错生长机制占优势，螺旋生长层从晶面中心开始向外生长，晶体的界面形态为中心凸起的多面体晶（polyhedral）。在*与**之间，由于生长驱动力和生长速度的增大，二维成核生长机制逐渐占优势而取代螺位错生长机制。由于Berg效应的存在，晶体界面边缘区域的溶质浓度大于界面中心区域的溶质浓度，晶体的顶点处首先形成生长台阶，因此晶体形成晶面中心区域凹陷的漏斗形晶（hopper）。在这两种状态下，虽然从微观上晶体表面不是平坦的，但宏观上晶体仍然能够保持稳定的光滑表面。而当大于**时，生长驱动力和生长速度都较大，晶体的生长机制则表现为粘附机制，晶体界面出现不稳定现象而呈现粗糙界面，如枝蔓晶、针状晶和球状晶等。

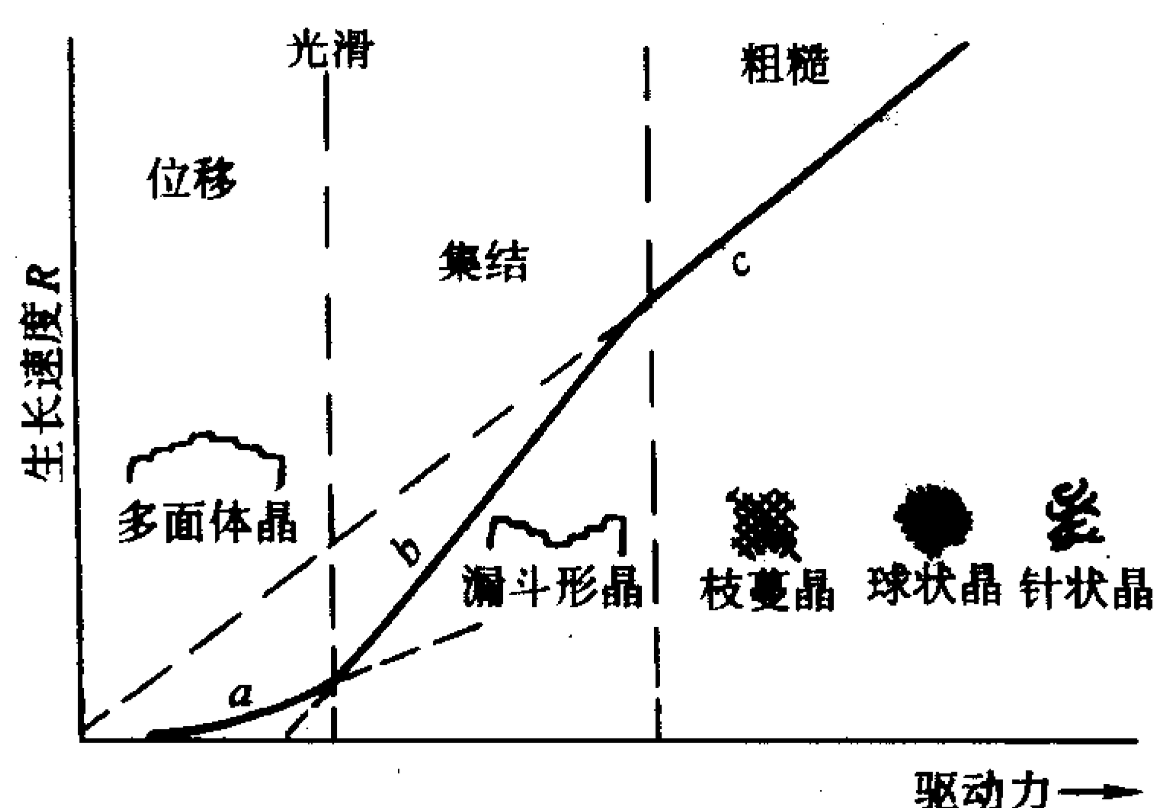


图6.2-19 不同晶体形貌与生长速度（纵坐标），驱动力（横坐标）之间的关系示意图

*和**的位置是由结晶方向、晶面、环境相、溶质溶剂反应能以及晶体尺寸决定的。Kuroda等在考虑Berg效应的基础上研究了晶体尺寸和过饱和度对*和**位置的影响。当晶体尺寸一定时，随溶质的过饱和度的增大，晶体由稳定的多面体晶和漏斗形晶向不稳定的界面变化；当过饱和度一定时，晶体晶面的凹陷现象随晶体尺寸的增大而明显；而当晶体尺寸 $L \ll 10^{-2}$ cm时，由于晶体界面溶质浓度不均匀性的消失，晶体界面保持稳定形态。

3.2 实时观察方法研究界面稳定性

过去界面稳定性的研究多在稳定性理论方面发展。界面不稳定现象的出现是一个变化的过程，在实时观察方法出现以前人们只能从理论上推测这一变化过程。实时观察方法的产生使人们能够直观地了解晶体生长和熔融过程中界面形态的变化，为界面稳定性的研究提供了一个很有效的研究方法。80年代初期，Tsukamoto运用光学显微镜和高速摄像机进行了钙长石和透辉石晶体熔融和生长过程的实时观察。其最高温度达到1 800 K。为实现高温实时观察，Tsukamoto首先解决了能够使透射光穿透的晶体生长室和光学系统的设计。他设计了一个铂-铑（20%）环以支持厚度小于1 mm的高温熔体，并起到加热作用。在铂铑环的周围设计了可通保护气体和循环水的晶体生长室，以减少高温热辐射导致的光学图像清晰度的降低。观察的光学系统采用透射偏光显微镜或加入Schlieren效应的传统透射显微镜。采用这套光学系统可清晰观察到晶体熔融和生长的图像。实验中他观察到硅酸盐晶体熔融和生长过程中的形貌的变化，如随过冷度不同晶体由多面体晶向骸晶，枝蔓晶和球状晶体的变化过程，以及高温硅酸盐晶体在生长方向上的生长表现为粗糙化生长，而非层状生长，但在其他方向上表现为层状生长。

Abe采用透射光实时观察了镁橄榄石和透辉石晶体生长和熔融过程中由过冷度和组分变化引起的形貌变化，随过冷度增大，晶体由多面体晶向骸晶、枝蔓晶变化。也观察到矿物形貌随组分的变化是不稳定的。

金蔚青也采用自行设计的生长室和一套实时观察方法进行了高温氧化物晶体 $KNbO_3$ 和 $Li_2B_4O_7$ 高温混合溶液中 $KNbO_3$ 晶体的生长，研究了扩散机制和对流效应影响下的晶体界面形貌变化及稳定性。在 $KNbO_3$（20%，质量）和 $Li_2B_4O_7$ 的高温混合溶液的淬火实验中观察到 $KNbO_3$ 晶体不同的界面不稳定性形貌，如骸晶和枝蔓晶等，如图6.2-20所示。并测定了导致晶体形貌不稳定的扩散控制层厚度为60 μm。根据Chernov的界面非稳定性形成临界尺寸公式估算出 $a_{cr} = 1$ μm，与实验测得结果基本一致。

3.3 晶体形态的Monte Carlo模拟

随着计算机技术的发展，在实时观察方法应用的同时，人们开始利用Monte Carlo模型模拟晶体的生长过程，从微观角度研究晶体形态稳定性。80年代Xiao等采用Monte Carlo模型模拟了气相晶体生长的形态变化过程。该模型是建立在基于扩散聚集过程的溶液内输运过程，晶面生长动力学的各向异性和晶体表面的扩散三个物理机制之上的。通过改变模拟的物理参数，如温度、结合力和过饱和度，Xiao等成功地模拟了晶体生长形态从完全平滑的晶面逐渐转变为有分支的枝蔓晶的晶体形态，如图6.2-21，与实际晶体生长过程中的形态变化相吻合。在模拟过程中，他们发现在气相晶体生长过程中，当晶体尺寸达到一定临界值时，晶体开始出现不稳定的形态，且晶面中心凹坑的出现是晶面附近溶质浓度不均匀的直接结果，而不是由杂质等偶然因素引起的。同时他们证明了溶液内的体扩散和界面动力学的各向异性是晶体形态的不稳定因素，降低了晶面保持稳定光滑的生长条件。

3.4 晶体形态稳定性与扩散效应

扩散控制生长过程的晶体形态稳定性一直是国内外学者的主要研究方向。在实验方面，Nanev等观察到用气相法生长Zn和Cd单晶时，当达到某临界尺寸时，在界面上出现浅型凹坑，晶面的稳定性受到破坏。另外，在水溶液生长

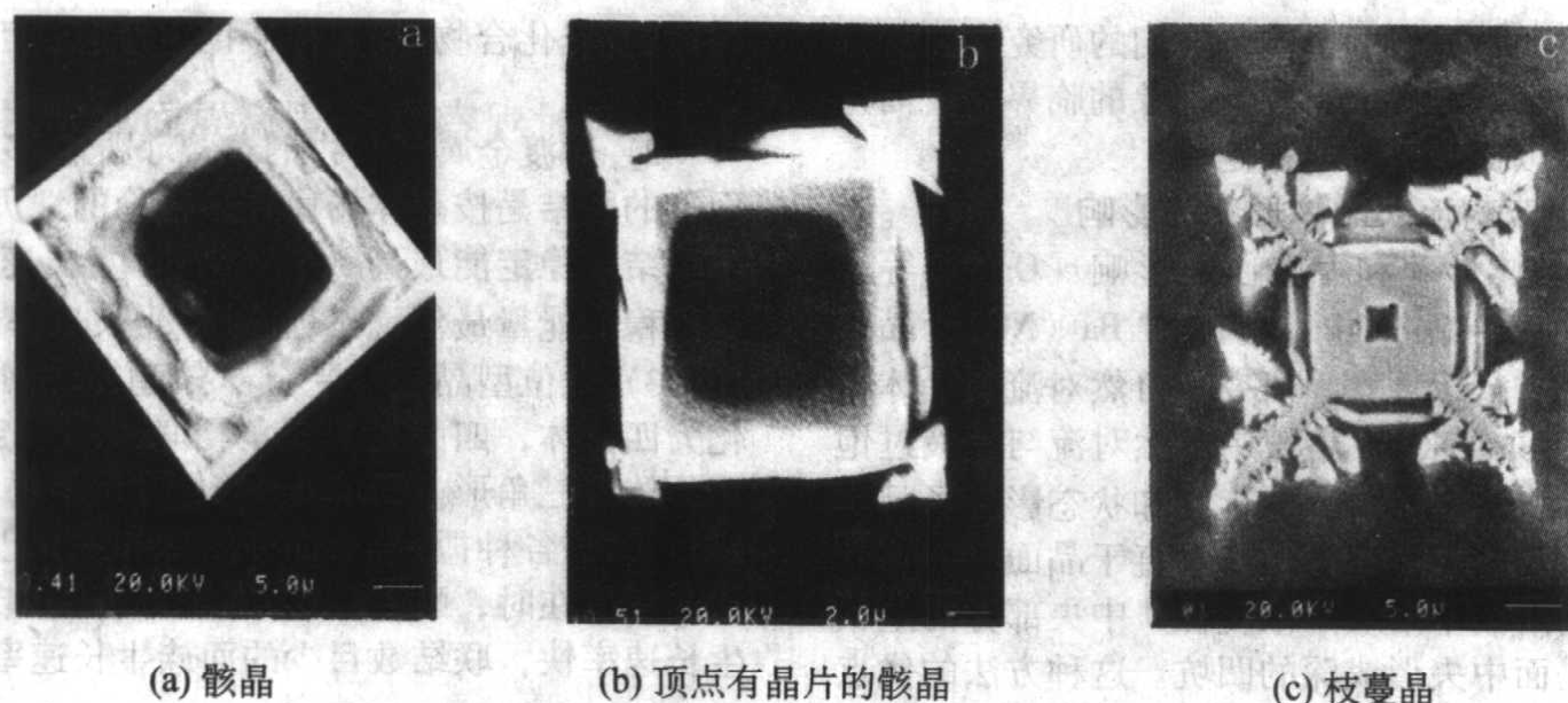

(a) 骸晶 (b) 顶点有晶片的骸晶 (c) 枝蔓晶

图 6.2-20 淬火样品中 $KNbO_3$ 晶体界面不稳定形态

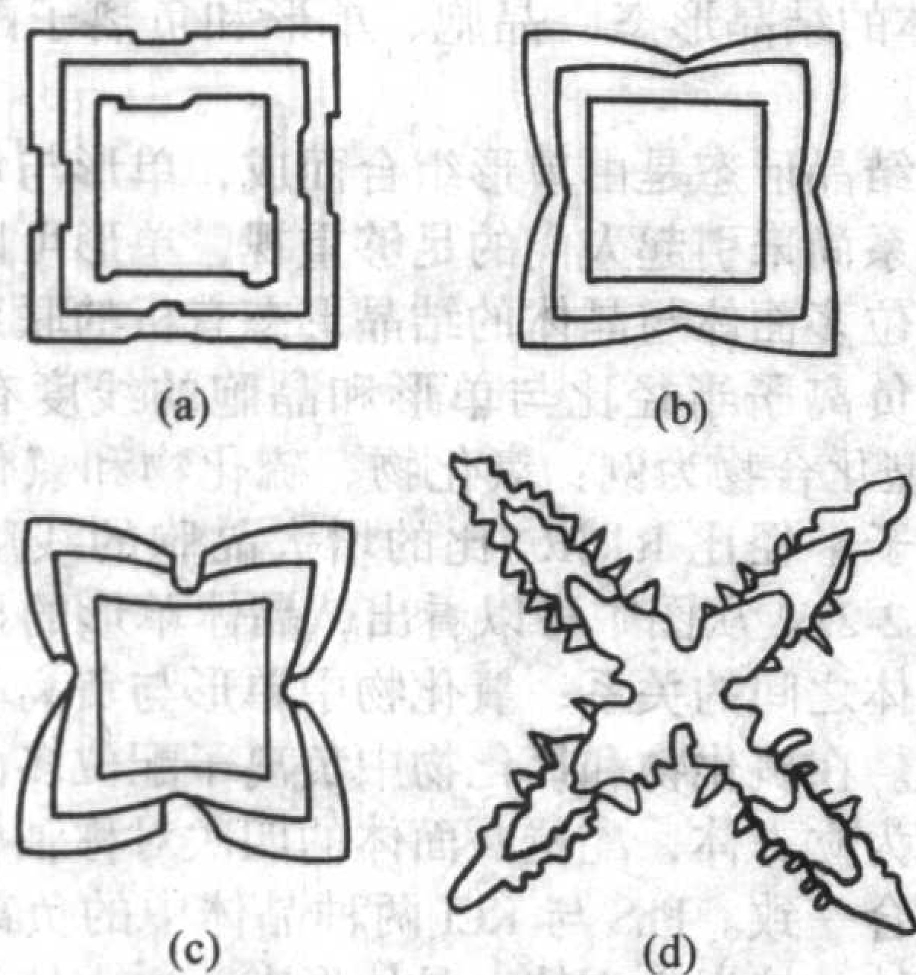


图 6.2-21 Monte Carlo 模拟枝蔓晶生长过程

KDP 和 KBr 晶体时，如果晶体在近气 - 液界面处成核生长，也易产生这类非稳定态形貌。在电镀析晶生长 Ag 单晶过程中，当电流密度达到临界值后，单晶表面也会产生非稳定形貌。因此在很多实验中发现当达到一定临界条件后，晶体会产生不稳定现象。

目前理论的研究仍停留在唯象学水平。Chernov 早在 1963 年第一次解答了多面体晶面稳定性消失的问题，他从 Berg 效应和界面生长动力学的各向异性出发提出了晶体界面的补偿理论，并推导出界面非稳定性形成的临界尺寸定量公式。根据 Chernov 的补偿理论，晶体生长的形状不稳定因素是晶体表面附近溶液中不均匀的浓度分布，晶体顶点和边缘处溶质浓度最高，并沿晶体表面变化，晶体表面附近中心区域溶质浓度最低，这也称为 Berg 效应。

Seeger 推导出二维扩散机制下无限稀释溶液中晶面周围的溶质浓度分布公式，

$$C_{\text{center}} = C_{\text{corner}} - n\varepsilon a C_{\text{AC}} R/D$$

式中，ε 是几何因子；n 是多面体晶的晶面数；a 是晶体中心到晶面的距离；C_{AC} 是晶体中溶质浓度；D 是溶液中溶质的扩散系数；R 是晶体生长速度。

Wilcox 在 1977 年证实了这一浓度分布公式对三维晶体生长也同样适用。

晶体生长的形状稳定因素是晶体界面生长动力学的各向异性。他的补偿理论指出，当晶体界面生长动力学的各向异性能够补偿晶体表面附近不均匀的浓度分布时，晶体能够保持稳定的生长；而当晶体界面生长动力学的各向异性不能补偿晶体表面不均匀的浓度分布时，晶面会形成界面不稳定现象，如骸晶等。

基于以上物理概念，Chernov 推导出扩散机制下无限稀释溶液中形成界面不稳定现象的临界尺寸的定量公式：

$$a_{\text{cr}} \leqslant \frac{D}{n\varepsilon k_{\text{corner}}} \times \frac{K_{\text{cr}} - K_{\text{corner}}}{k_{\text{cr}}}$$

式中，K_{corner} 和 K_{cr} 分别是紧密堆积晶面和形成浅凹坑的邻位面的动力学系数。

Nanev 根据观察的实验现象，在 Chernov 的补偿理论基础上，从界面动力学出发推导出适用于一般情况的扩散机制下形成界面非稳定性的临界尺寸公式。Burton 认为尽管晶体表面宏观看起来是平坦的，但是实际上是由许多凸缘和凹坑组成的。为保证晶体生长的稳定性，凸缘的生长速度应比凹坑的生长速度慢，也就是说当凸缘和凹坑生长速度相等时，晶体的稳定性就被破坏了。R_{C} 是晶体的生长速度，z 是晶体生长方向，凸缘与凹坑的生长速度相差越大，dR_{C}/dz 的绝对值也越大，晶体的稳定性越好。所以当 $dR_{\text{C}}/dz = 0$ 时就产生了界面非稳定性。根据这个结论并基于 Seeger - Wilcox 计算的扩散机制下的立方晶体生长界面附近的溶质浓度分布，Nanev 推出了扩散机制下晶体非稳定性形成的临界尺寸公式，而 Chernov 的临界尺寸公式是该公式的无限稀释的溶液的特例。

$$a_{\text{cr}} = \frac{D}{n\varepsilon C_{\text{AC}} R_{\text{C}}} \times \frac{\sigma_{\text{corner}} - K|d\sigma_{\text{corner}}/dK|}{1 + \dfrac{K}{\varepsilon} \times \dfrac{d\varepsilon}{dK}}$$

式中，$\sigma_{\text{corner}} = C_{\text{corner}} - C_{\text{equilibrium}}$，$K$ 为动力学系数；D 为扩散系数；n 为晶体的面数；C_{AC} 为溶质的摩尔浓度；R_{C} 为晶体生长速度；ε 为几何因子。

3.5 对流效应对晶体界面非稳定性的影响

随着人们对流体效应对晶体生长重要性认识的提高以及空间科学技术的发展，近十年来对流效应对晶体形态稳定性影响的研究也越来越深入。这方面的研究内容包括对流对枝蔓晶生长的影响，对流对二元合金定向固化的形态稳定性的影响以及实时观察法研究对流效应对晶体形态的影响。

3.5.1 对流效应对枝蔓晶生长的影响

空间科学技术的发展和应用使得人们有更好的环境来研究微重力条件下的晶体形态稳定性，对比地面实验了解重力对流对它的影响。这方面的研究主要是对流效应对枝蔓晶顶点生长速度和曲率半径的影响。Koo 和 Miyata 等发现在低过冷度熔体中重力对流对枝蔓晶生长速度的影响大于高过冷度熔体中，Miyata 还发现当重力对流减弱时，枝蔓晶顶点的生长速度接近理论预测值。Glicksman 等和 Lee 等通过地面和空间实验的对比，同样发现当流体速度与枝蔓晶生长速度相当时，重力对流对枝蔓晶顶点的生长动力学和形态有着重要的影响。

3.5.2 对流效应对二元合金定向固化的形态稳定性的影响

Davis 和 Coriell 等研究了强迫对流对二元合金定向固化

界面不稳定现象形成的临界值的影响。他们的研究表明与界面平行的剪切流降低了形成界面不稳定现象的临界值，而垂直于界面的剪切流可以提高界面的稳定性。

3.5.3 实时观察法研究对流对晶体形貌的影响

1）重力对流对晶体形貌和完整性的影响 Onuma 等采用条纹照相技术和 Mach－Zehnder 干涉仪对 Ba（NO_3）$_2$ 晶体生长界面附近质量流进行了观察，研究了自然对流对晶体稳定性的影响。得到了 Ba（NO_3）$_2$ 溶液中自然对流与溶液过饱和度之间的关系，并指出自然对流的存在和状态影响了晶体表面的形貌和晶体生长的完整性。由于垂直于晶面的自然对流底部的晶面附近的溶液中溶质的浓度低，中央部分的生长速度缓慢，从而在晶面中央形成深的凹坑。这种方法的优点是能定量测量溶液中的溶质浓度。

2）溶质表面张力对流和胞状晶的生长 应用倾倒法，实验上多次观察到合金及掺杂晶体生长界面具有六方网状沟槽的胞状结构。另一方面，H. Benard 早在 1900 年首次观察到液体对流的 Benard 胞，一些学者认为引起 Benard 对流有二个因素，即浮力和表面张力。Benard 胞的形貌与晶体生长界面的胞状结构虽然十分相似，但缺乏二者的相关研究。直至最近，应用空间实验观察装置，在微重力条件下，观察并记录高温 $KNbO_3$ 和 $Li_2B_4O_7$ 溶液中，$KNbO_3$ 胞状结晶的整个生长过程，研究了在胞状结晶生长过程中浮力对流和表面张力对流的相关性。证明胞状晶的形成与溶质表面张力对流有着密切的关系。金蔚青等还提出了胞状结晶生长的模型，模型进一步指出，在单个胞晶界面上产生的溶质表面张力梯度将是形成微观对流的原因。在实验中也观察到单个胞状晶界面周围的微观溶质表面张力对流。

3）重力对流与平坦晶面的奇异性（sharpness） 金蔚青等在自行设计的生长室中研究了不同区域内 $KNbO_3$ 晶体形貌，并从理论角度分析了重力对流对平坦界面奇异性的影响。通过测定晶体生长时 $KNbO_3$ 溶液内的径向温度分布，确定炉圈中心直径为 1 mm 的区域近似为等温区，可以减少重力对流的影响，突出扩散－平流效应；而在边缘区域，由于较大的温度梯度，重力对流十分明显，为扩散－对流区域。实验中发现对流区域 $KNbO_3$ 晶体呈现光滑晶面，而在扩散－平流区域 $KNbO_3$ 晶体表现为随组分变化的不稳定形貌，如骸晶和枝蔓晶等。并通过固液界面弥散度的计算可知，对流增强了固液界面处晶面的奇异性。

4 负离子配位多面体生长基元理论模型及其应用

负离子配位多面体生长基元理论模型是作者在研究人工水晶生长机理时提出的，认为水晶的生长基元为［Si－O_4］$^{4-}$ 四面体，它们相互联结构成的五联分子，用该基元的理论解释了水晶的表面结构与晶体内部结构的关系以及晶体缺陷的形成机理。该模型是从结晶化学的角度出发，根据晶体中负离子配位多面体在晶体中的结晶方位和往晶体各个面族上联结的稳定性与晶体中各个面族的发育程度和晶体结晶形态间的关系提出来的（在 AB 型的少数晶体中存在着正离子配位多面体与负离子配位多面体生长基元共存）。

4.1 模型的结晶化学基础

1）晶体的结晶形态与晶体中负离子配位多面体往各个面族上联结的稳定性有关，当以顶角在晶面上联结时，该面族的生长速率快，则很少显露，经常易消失。以面在界面上联结时，该面族生长速率最慢，稳定性最差，该面族顽强显露。以棱相联结的面族，该面族生长速率居于两者之间，该面族容易显露，但显露面积不大。这些规律与鲍林提出的“关于离子化合物共角共面和共棱的稳定性法则是吻合一致的。

2）过渡金属化合物的负离了配位多面体生长基元在晶面上的联结是按晶体场稳定能理论的。负离子配位八面体以棱联结时稳定能最高（t_{2g}轨道），生长速率快。以顶角相联结时稳定能量最低（eg 轨道），生长速率慢。

3）配位型晶体是受分子轨道杂化所制约的。碳 sp^3 杂化为四面体，四面体以顶角相联结时稳定能最高，sp^2 杂化配位体为三角形。

4）在各种盐类晶体中，当负离子配位多面体为络阴离子形式存在时，配位多面体往晶面上联结时以顶角多的晶面生长速率快，联结数目少的面族生长速率慢。

4.2 模型的结晶学基础

1）晶体的结晶形态 晶胞、单形和负离子配位多面体的关系。

晶体的结晶形态是由单形组合而成，单形与负离子配位多面体的关系尚未引起人们的足够重视，单形可以将晶体中的负离子配位多面体与晶体的结晶形态有机的联系起来。晶体中的正、负离子半径比与单形和晶胞的线度有直接的关系。以 AB 型化合物为例：氧化物、硫化物和氯化物都是随着正、负离子半径比 R^+/R^- 比的增大晶胞的线度呈直线上升，见图 6.2-22。从图中可以看出，晶体单形的显露与负离子配位多面体之间的关系，氧化物中单形与负离子配位多面体形态一致。在硫化物和氯化物中负离子配位多面体为八面体时，晶体为立方体，配位八面体的四次对称轴与晶体的四次对称轴吻合一致。PbS 与 KCl 两种晶体中的负离子配位多面体为八面体，接近立方体，晶体形态为立方体与八面体的聚形。在复杂化合物中负离子配位多面体与晶体形态之间的关系不像简单化合物那样明显。但是晶胞的划分都是以负离子配位多面体的顶角、棱或面来划分的。晶体显露面与负离子配位多面体的面和棱的方位都是一致的。

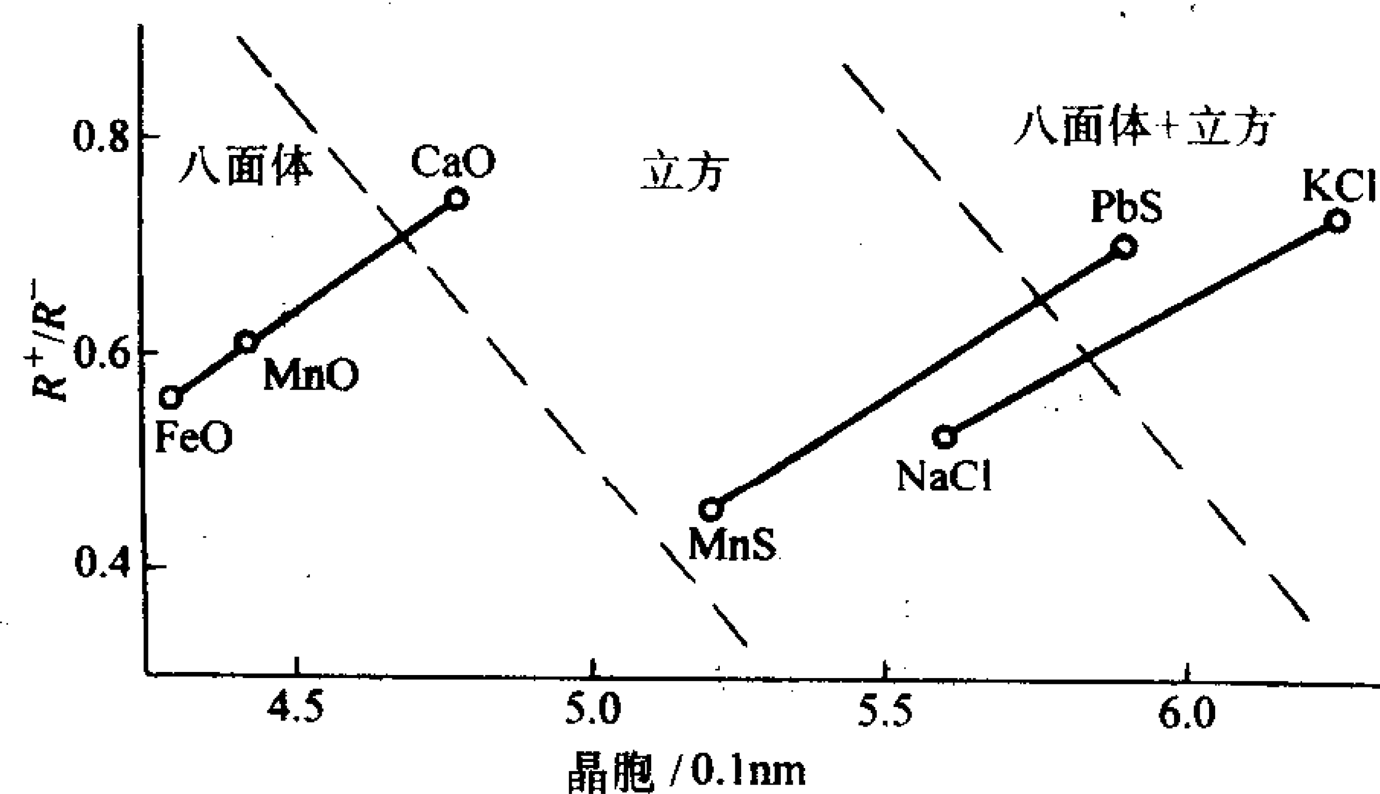


图 6.2-22 AB 型晶体 R^+/R^- 与晶胞、单形关系

2）晶体的相变 晶体的相变是晶体中负离子配位多面体结晶方位改变的结果，例如：水晶，在高温水晶（β）中的［Si－O_4］$^{4-}$ 四面体的二次对称轴与 C 轴平行，为六方相，晶体呈六方柱状。低温水晶，［Si－O_4］$^{4-}$ 四面体与晶轴 C 夹角为 17°（室温）中为三方相，见图 6.2-23。碳在高温、高压下 sp^3 杂化为四面体形金刚石，而在常温下 sp^2 杂化为呈三角形石墨。

4.3 模型的实验基础

1）水溶液法生长正磷酸盐溶液拉曼光谱测试 于锡玲在生长 KDP 晶体时对生长水溶液和晶体边界层进行拉曼光谱实时观察，测试结果表明，在生长水溶液中存在着［P－O_4］$^{3-}$ 四面体和［H－PO_4］$^{2-}$，在靠近晶体边界层 20 μm 处出现与晶体结构相同的（H_2－PO_4）$^{2-}$ 基元，见图 6.2-24a、b。

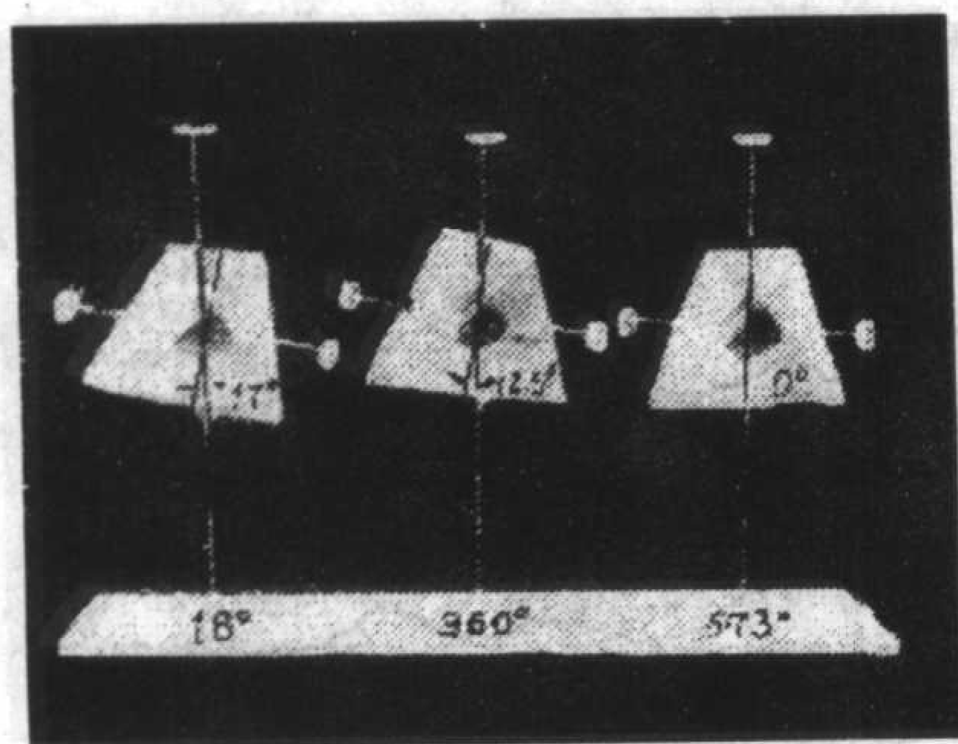
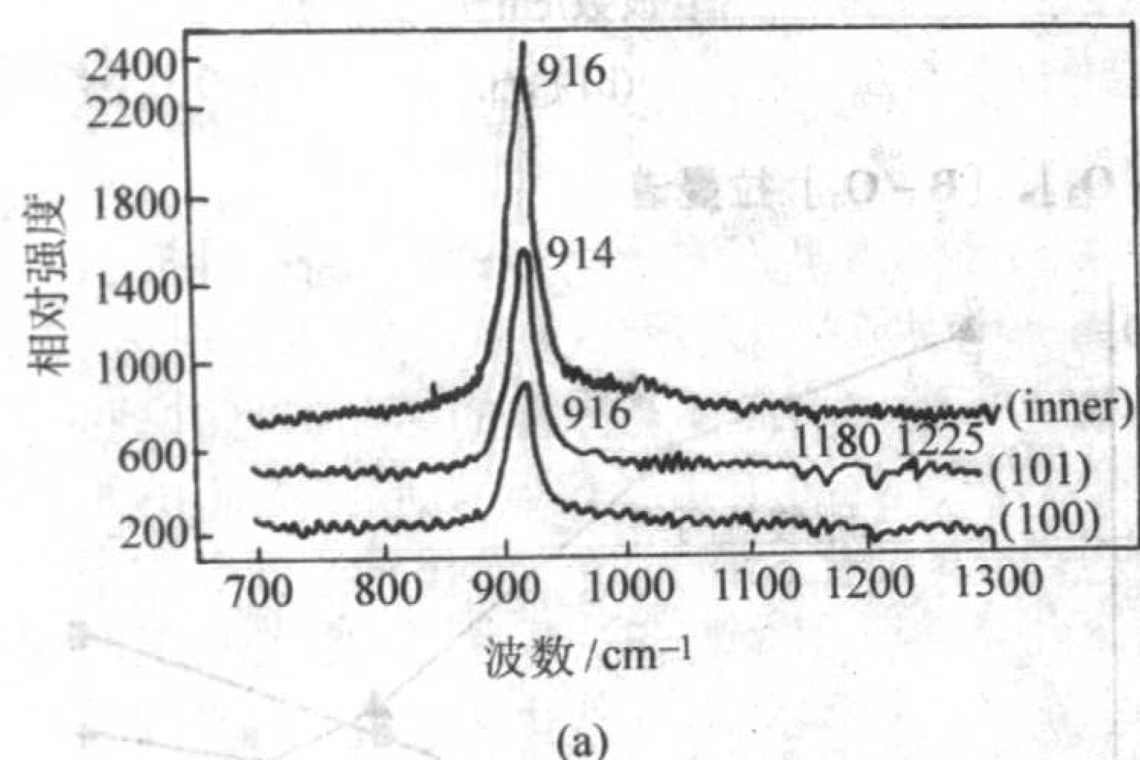


图 6.2-23　水晶 $Si-O_4$ 四面体结晶方位与温度

在 KDP、ADP、NaDP 晶体生长溶中均存在着 $[P-O_4]^{3-}$、在不同过饱和度的溶液中，$[H-PO_4]^{2-}$ 四面体，生长基元的维度不同，随着溶液过饱和度的提高，溶液中 $[P-O_4]^{3-}$ 四面体由氢键联结构成聚集体（polymer）逐渐增大，见图 6.2-25、图 6.2-26。

2）溶剂法生长三硼酸锂　唐鼎元对 LBO 生长溶液在不同温度和不同 $Li_2O:B_2O_3$ 比例的溶液淬火，进行红外光谱测试，其结果出现两个明显的振动峰，一个是 $[B-O_3]^{3-}$ 三角形的 B—O 振动峰，另一个是 $[B-O_4]^{5-}$ 四面体的 B—O 振动峰，见图 6.2-27。随着 $Li_2O:B_2O_3$ 比例值的增减和温度的升高或降低，这两个振动峰的强度有明显的变化，但其位置是固定不变的。由此可见，在不同的组分，$[B-O_3]^{3-}$ 三角形和 $[B-O_4]^{5-}$ 四面体生长基元的数量是不同的。



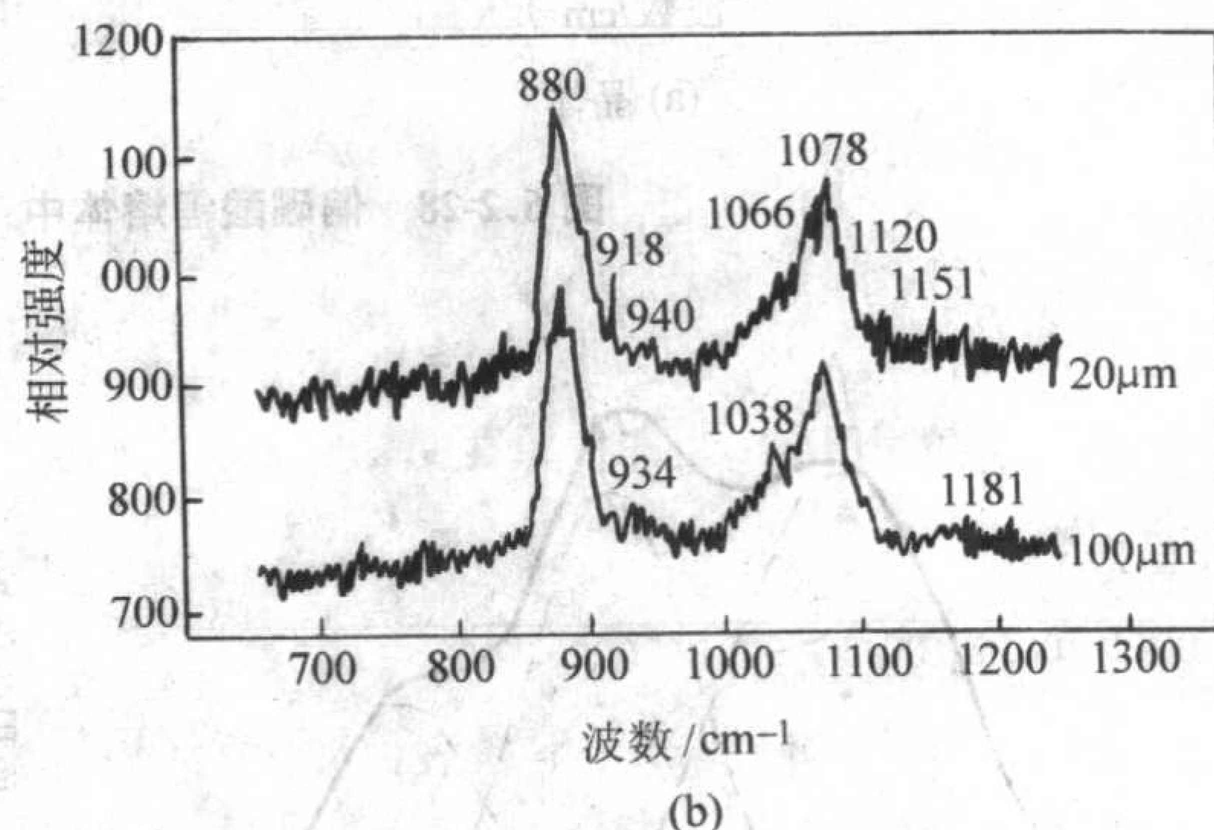


图 6.2-24　(a) KDP 晶体生长溶液拉曼谱 (b) KDP 晶体边界层（20 μm）出现与晶体结构相同振动峰（918 nm）

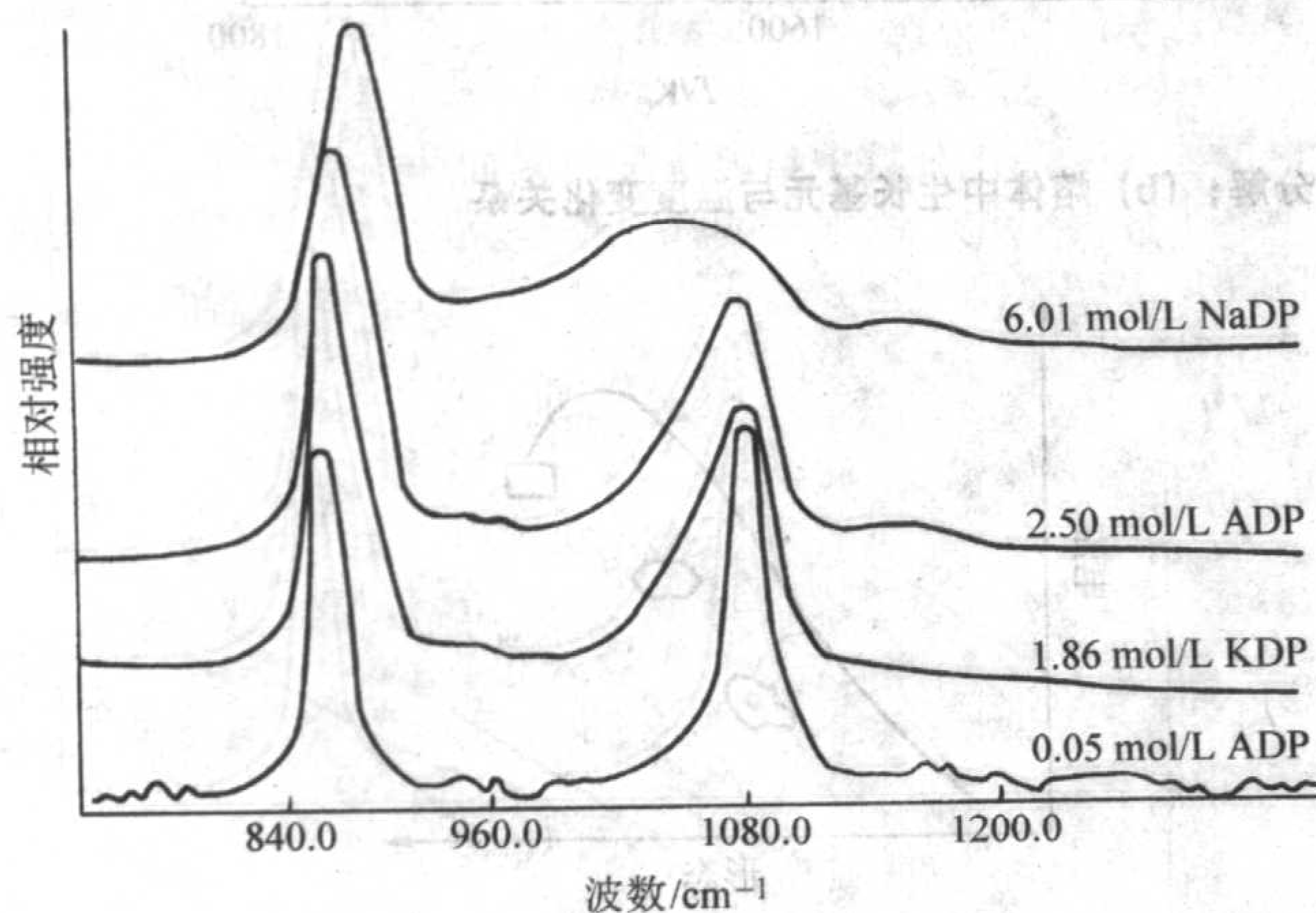


图 6.2-25　磷酸盐溶液拉曼谱

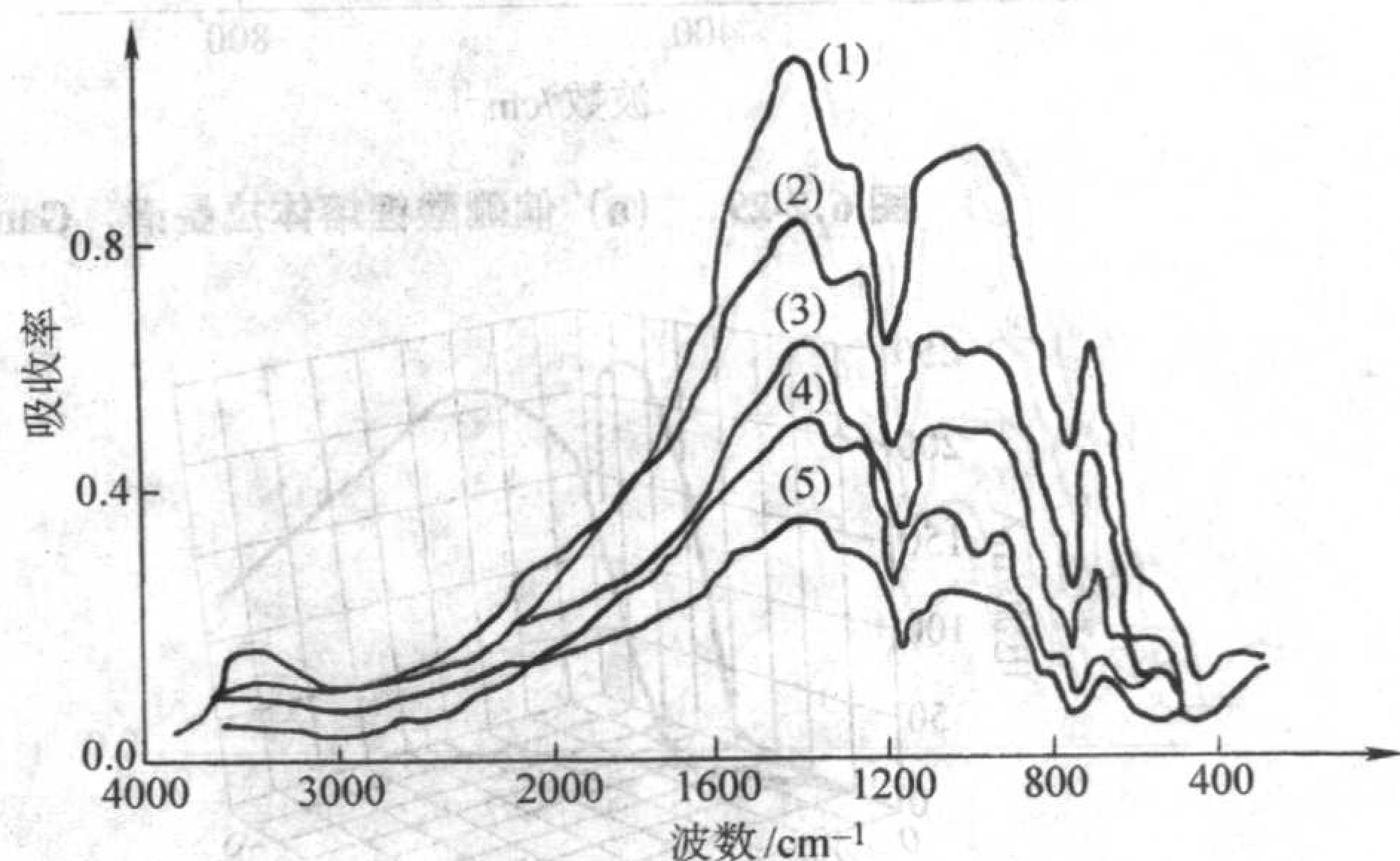


图 6.2-27　三硼酸锂溶液中 $[B-O_3]$、$[B-O_4]$ 与 $Li_2O:B_2O_3$ 比例关系红外谱

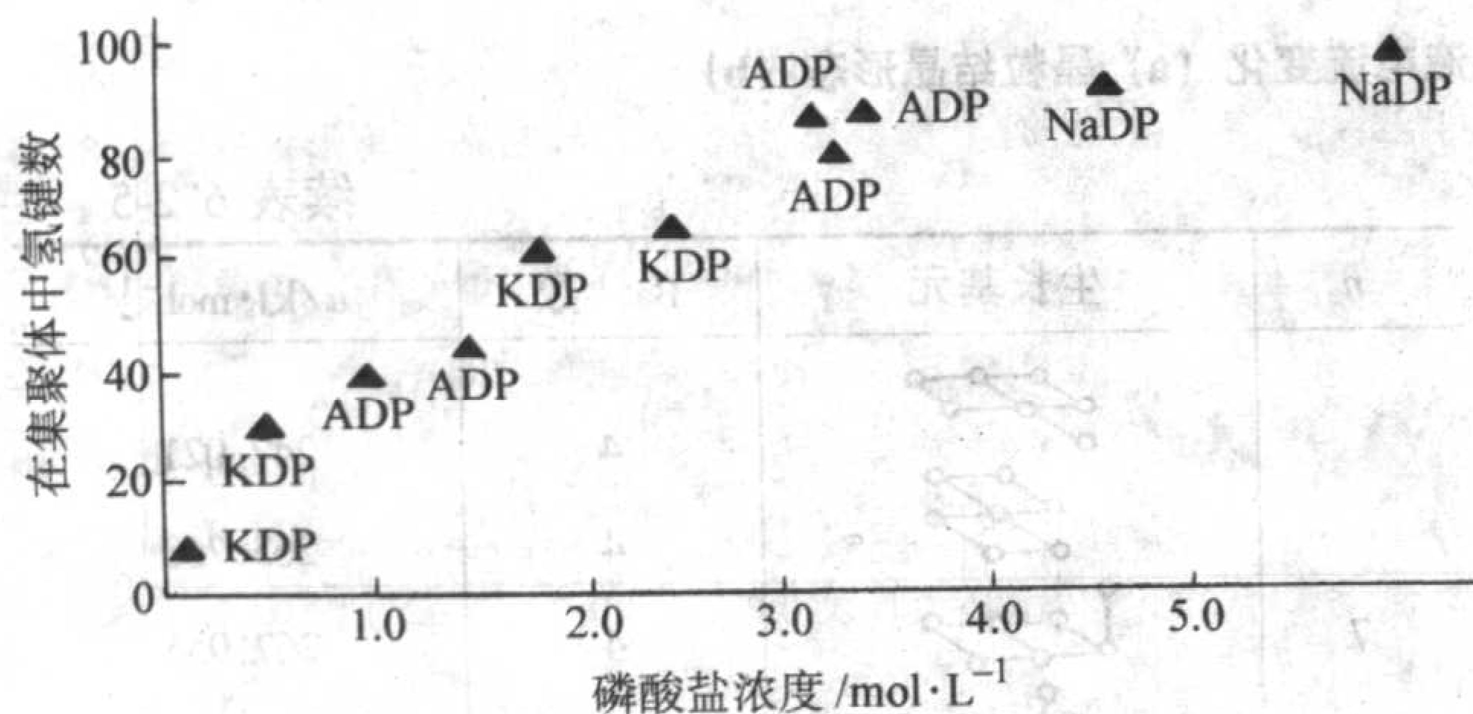


图 6.2-26　磷酸盐溶液浓度与集聚体维度拉曼谱

3）熔体法生长偏硼酸锂 $[Li_2O、2B_2O_3]$　文启对 Li_2O、$2B_2O_3$ 熔体进行了高温拉曼光谱的测定，发现由 $[B-O_3]^{3-}$ 三角形和 $[B-O_4]^{5-}$ 四面体联结形成的六方硼氧环振动峰，见图 6.2-28a、b。随着生长温度的升高，振动峰的峰值会逐渐降低，而半峰宽度逐渐增大，采用 Gaussian 线形图解法明显看出，随着生长温度的提高，二硼酸锂的溶解网络降低，$[B-O_4]^{5-}$ 四面体基元相对增多，游离的二硼酸基元也相应增多，见图 6.2-29a、b。

4）水热法制备 $BaTiO_3$ 超细晶粒　原料 $Ti(OH)_4 \cdot nH_2O$ 胶体和 $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$，填充度 80%，温度 200℃，在高压釜外加直流电场，负极置于高压釜壁，正极放入高压釜内溶液中，随着温度的升高，电流强度增大，晶粒形状也相应产生变化，见图 6.2-30a、b。电流强度与 $[Ti-O_4]^{4-}$ 基元自由端 $[OH]^-$ 的多寡有关。

4.4　模型的稳定能计算

稳定能是生长基元重要的物理量之一。将一个摩尔生长基元中的离子从相互远离气态结合成基元时释放出的能，定义为生长基元稳定能（u）。

1）$BaTiO_3$ 生长基元稳定能（u）见表 6.2-5，表中几何形状里的每一个点代表 $[Ti-O_4]^{4-}$ 八面体，从表中可以看出，八面体相互联结成不同形状和维度的基元其稳定能有明

显有不同，链状和枝状时稳定能最低，规则的四方形和矩形时稳定能高，以架状立方体的稳定能量最高，它已具有单位晶胞的特征，称之为有利基元。

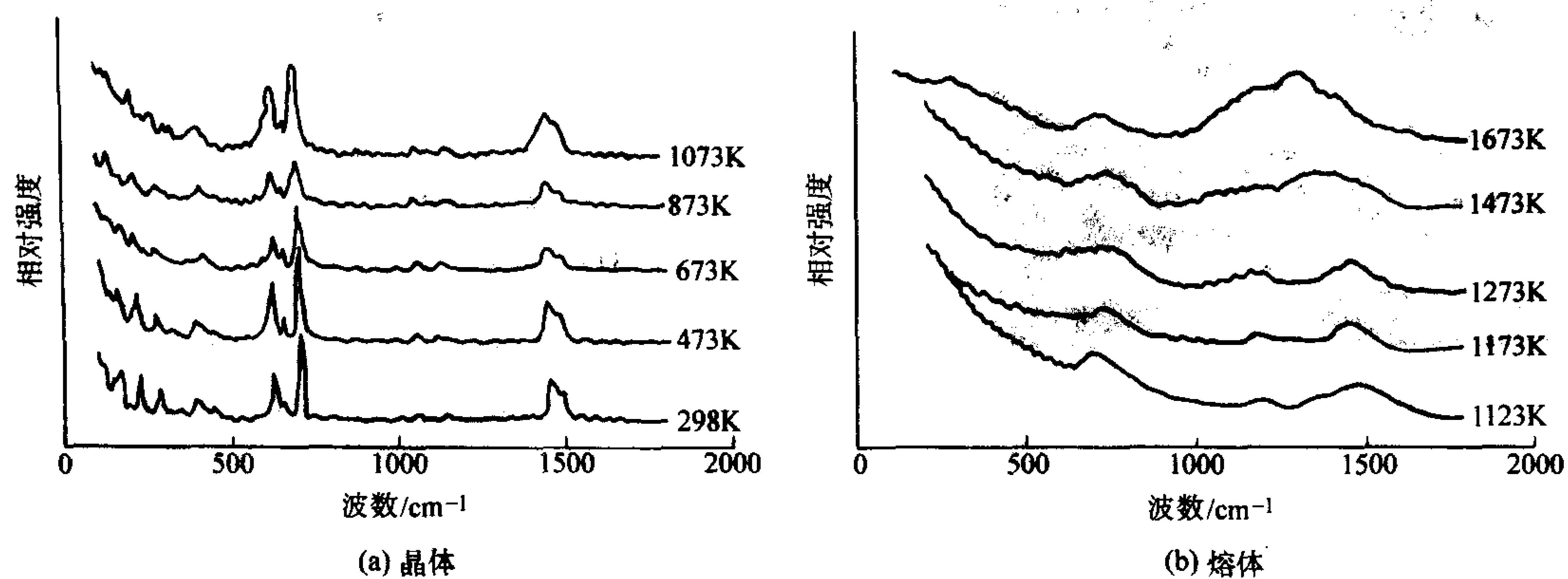


图 6.2-28 偏硼酸锂熔体中［B－O$_3$］、［B－O$_4$］拉曼谱

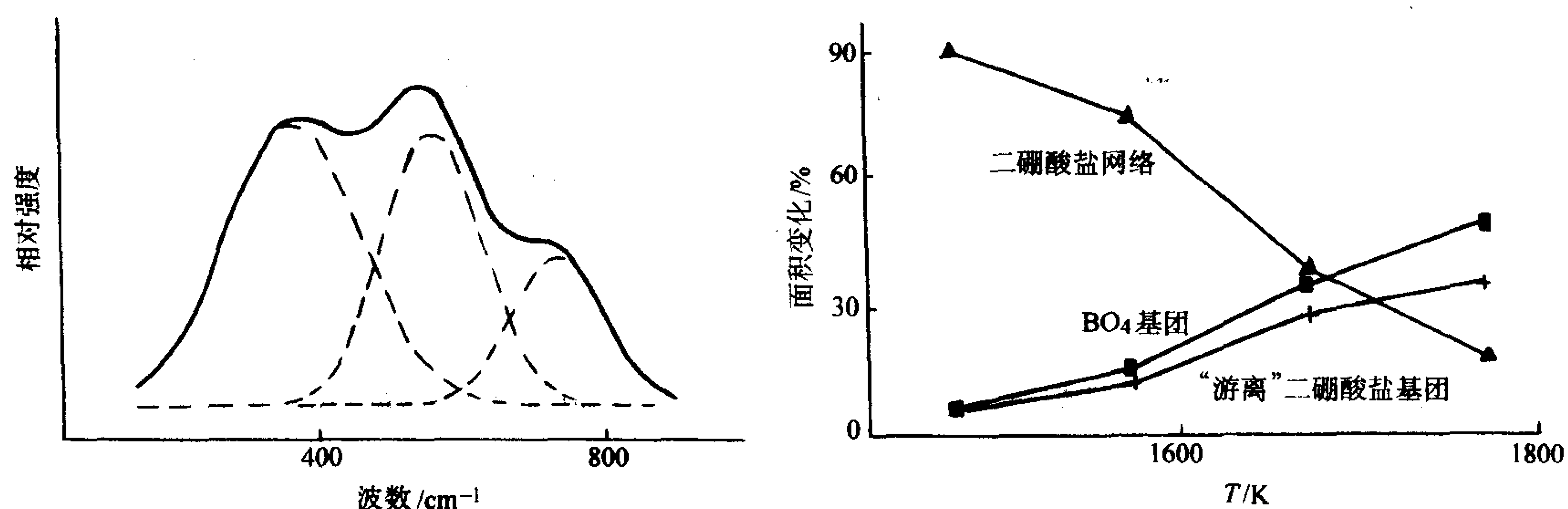


图 6.2-29 (a) 偏硼酸锂熔体拉曼谱，Gaussian 分解；(b) 熔体中生长基元与温度变化关系

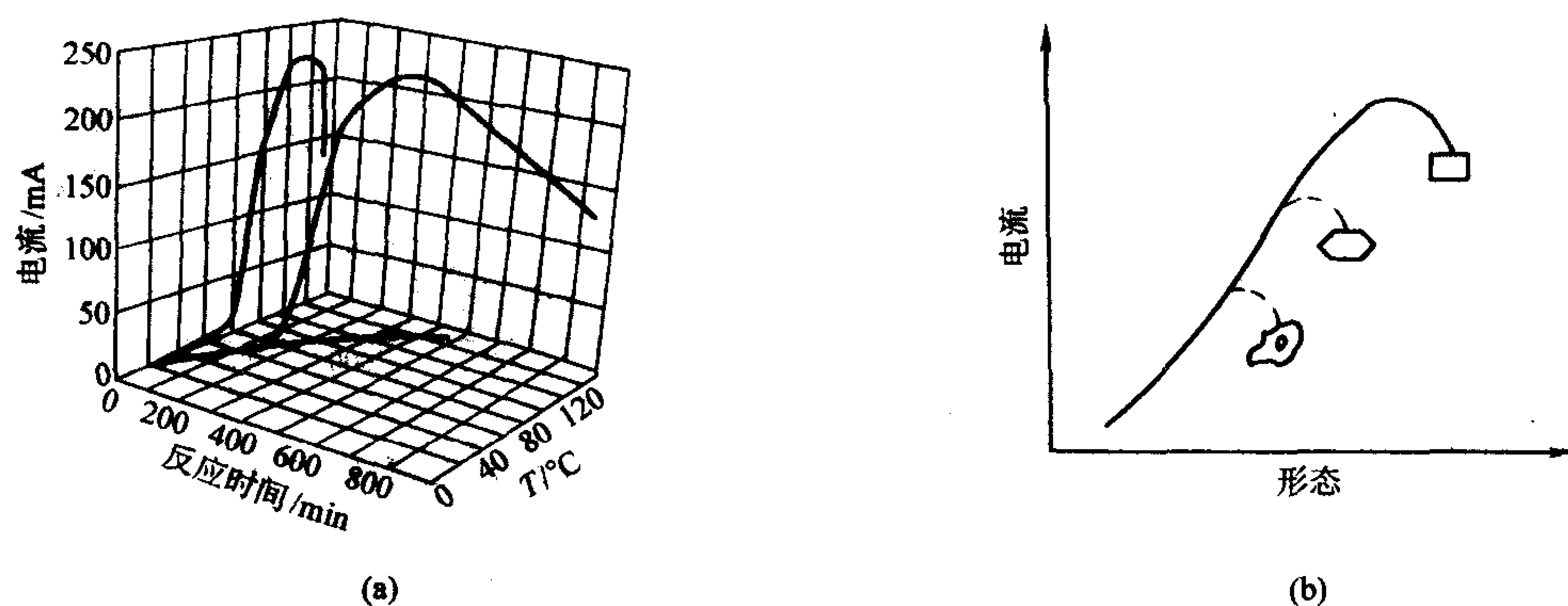


图 6.2-30 水热法制备 $BaTiO_3$ 微晶粒溶液电流变化 (a) 晶粒结晶形态 (b)

表 6.2-5 含 Ba^{2+}（或吸附 Ba^{2+}）生长基元稳定能值 u

n	生长基元	Ba^{2+} 数	u/kJ·mol^{-1}
4		2	728.503
5		2	154.912
		2	104.670
6		4	803.866
		3	309.823
7		4	322.384
		4	297.263

续表 6.2-5

n	生长基元	Ba^{2+} 数	u/kJ·mol^{-1}
7		4	247.021
		4	263.768
		4	267.955
		4	230.274
		4	414.493
8		6	787.118
		7	1 410.952

2）极性晶体的正、负极面生长速率明显不同，是由于负离子配位多面体生长基元在正、负极面上叠合稳定性差异造成的。例如 ZnO 生长基元 $[Zn-S_4]^{6-}$ 往正、负极面上叠合时的稳定能不同，往正极面上叠合时为正，往负极面上叠合时为负，见图 6.2-31。

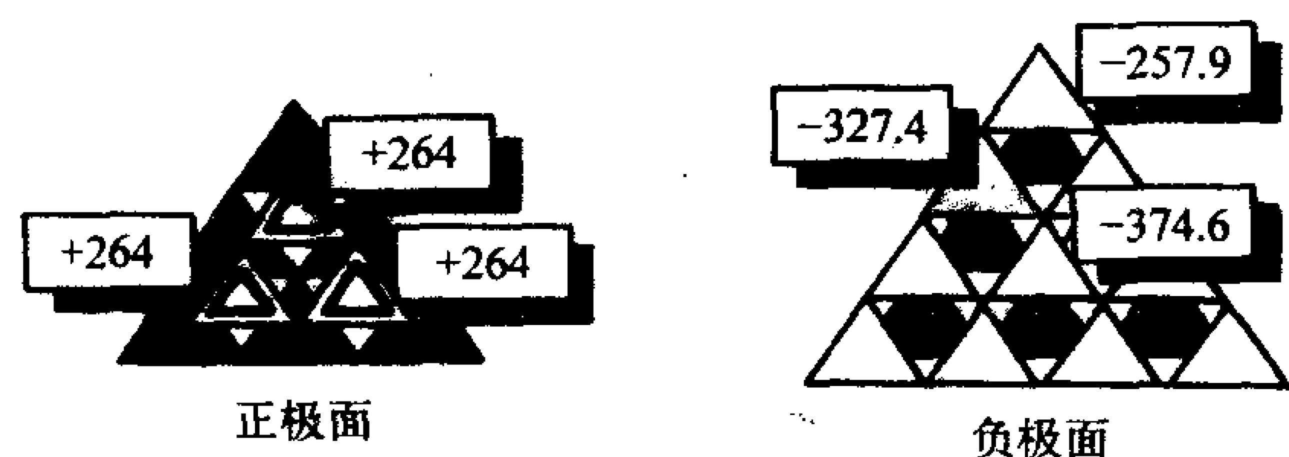


图 6.2-31 ZnO 晶体 $Zn-O_4$ 四面体再正、负极面上叠合稳定能

4.5 模型在晶体生长中的应用

(1) 晶体中的同质异构和异质同构的形成

1）同质异构 组分相同而结构不同者谓之，如 TiO_2 的多型体：金红石、板钛矿、锐钛矿。这三种晶体的组分都是 TiO_2，结构基元都是 $[Ti-O_6]^{4-}$ 八面体，由于八面体的结晶方位和相互联结的方式不同，晶体构型也就有所不同，见图 6.2-32。金刚石与石墨：其组分均为碳，C 由于 sp^3 杂化形成四面体为金刚石，C 由 sp^2 杂化形成三角形者为石墨，闪

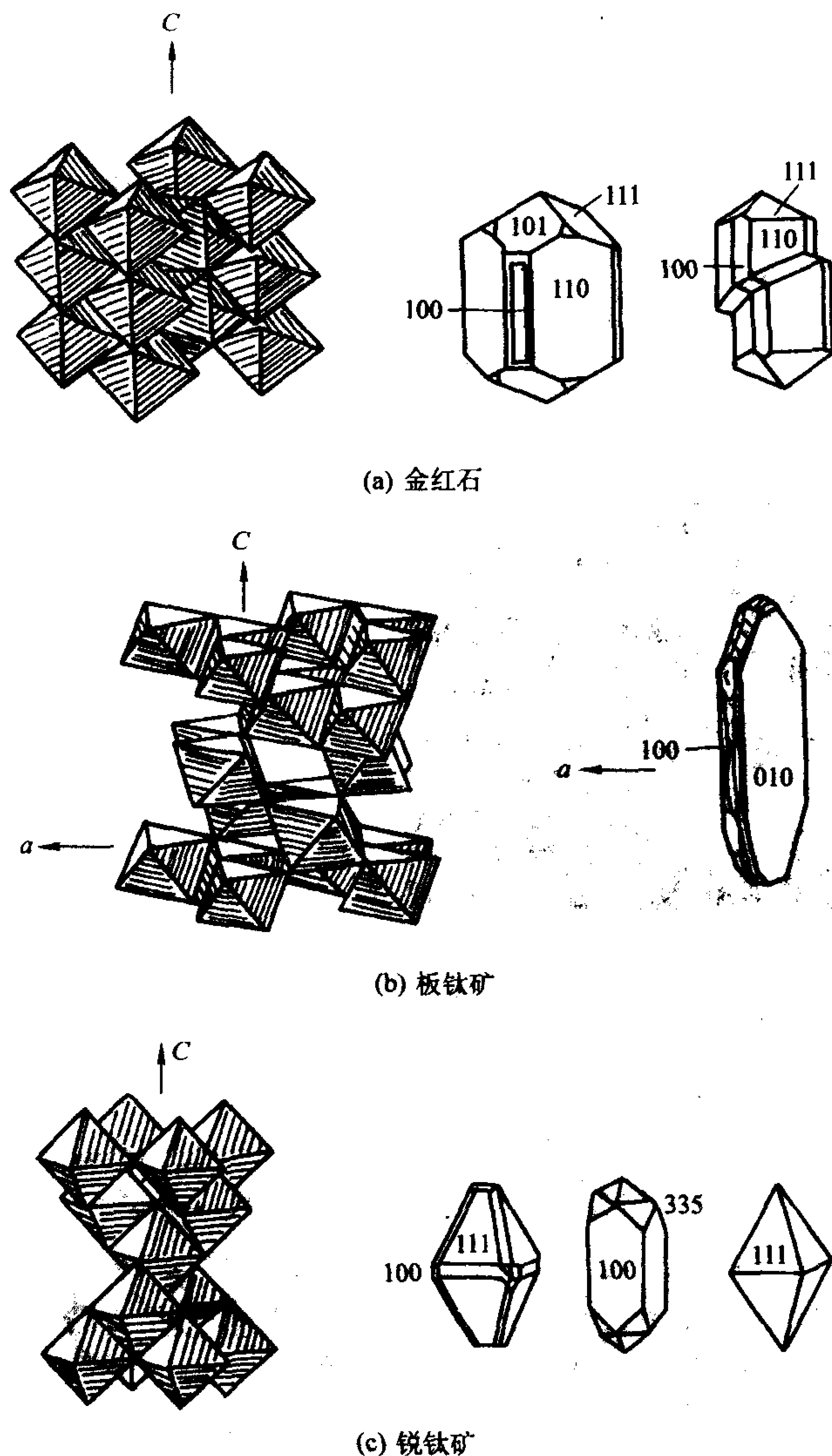


图 6.2-32 金红石、板钛矿、锐钛矿 $Ti-O_4$ 四面体结晶方位与晶体形态

锌矿（ZnS）和纤维锌矿（ZnS）两者的结构基元均为 $[Zn-S_4]^{6-}$ 四面体，但由于其结晶方位的不同，闪锌矿中 $[Zn-S_4]^{6-}$ 四面体的二次对称轴与 C 轴平行，为等轴晶系，纤维锌矿中 $[Zn-S_4]^{6-}$ 四面体的三次对称轴与 C 轴平行，为六方晶系，同理，CdI_2 晶体亦有六方晶系和立方晶系两种。

2）异质同构 晶体的组分不同，但是结构相同，如：金红石（TiO_2）与锡石 SnO_2，金红石的基元为 $[Ti-O_6]^{8-}$ 八面体，锡石基元为 $[Sn-O_6]^{8-}$ 八面体，由于 Ti^{4+} 与 Sn^{4+} 的离子半径相近，配位多面体的维度相当，两者在晶体中的结晶方位相同，故两种晶体的结晶形态十分相近，甚至双晶的形态和双晶面都完全相同，见图 6.2-33a、b、c。

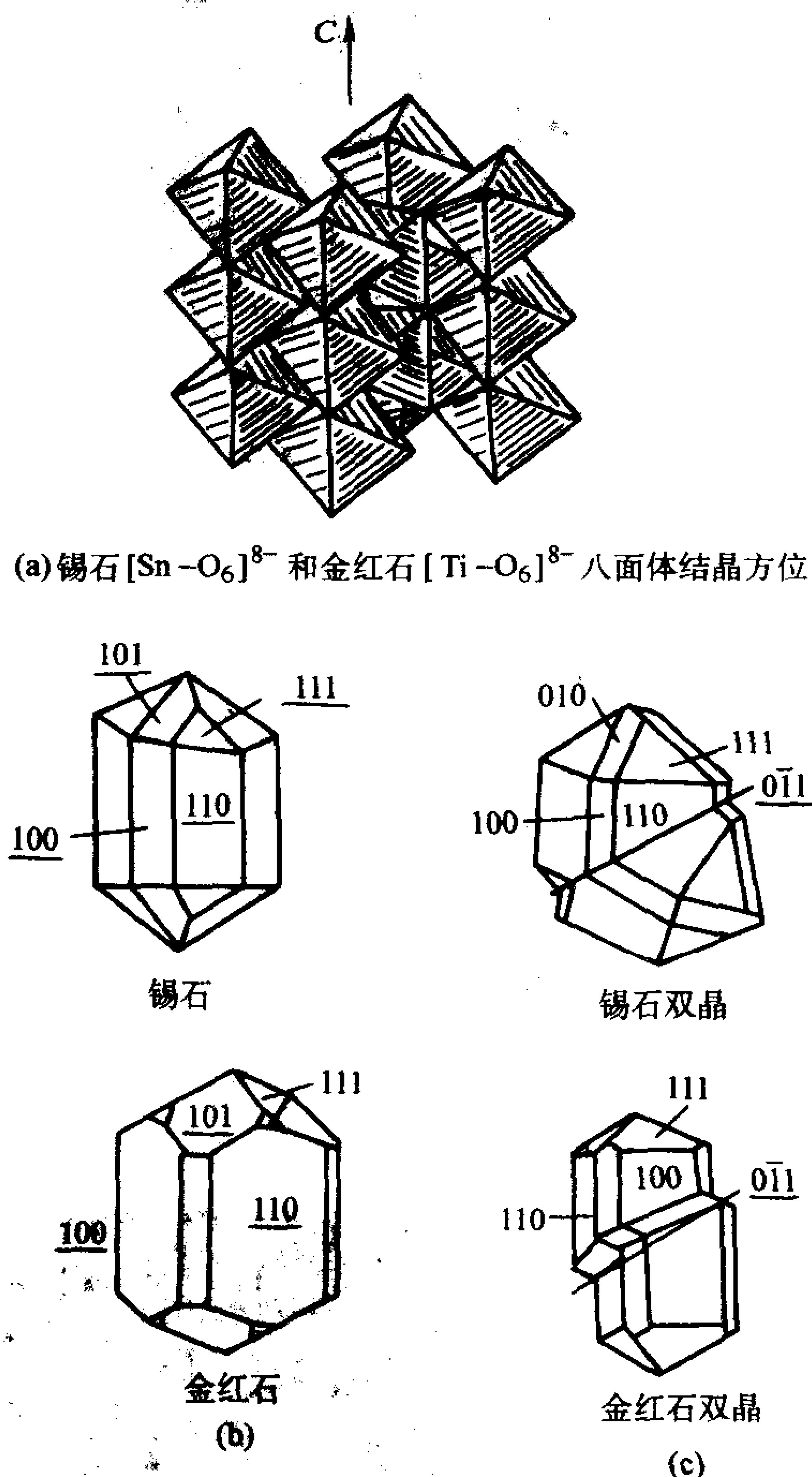


图 6.2-33 金红石（TiO_2）、锡石（SnO_2）配位八面体结晶方位（a）与形态（b）双晶（c）

金刚石与闪锌矿中碳四面体与 $[Zn-S_4]^{6-}$ 四面体在晶体中的结晶方位相同，四面体的二次对称轴与 C 轴平行，两者均属于立方结构型，晶体的表面结构完全相同。但是 ZnS 属于极性晶体，具有正、负极面，由于正、负极面生长速率有明显差异，所以在不同的生长条件下晶体形态多变。同质异构与异质同构晶体的形成都是由于晶体中负离子配位多面体的结构形式和结晶方位所决定的。

(2) 枝蔓晶的形成

1）雪花枝蔓晶 雪花呈六瓣，其结晶形貌早已为人们所熟知，但对其形成机理至今仍未得破解，见图 6.2-34。雪花生长基元是水分子（H_2O），H_2O 具有四面体结构特征，氧位于四面体中央，两个质子（H^+）位于四面体的两个顶角，与 O 距离为 0.958 nm。质子之间距离为 1.518 nm，O—H 键角为 104°45′。O^{2-} 半径约 1.40 nm，在 O 与两个质子（H^+）周围有十个电子围绕两个圆周和四个椭圆轨道运动，剩余的两个电子在四面体的两个顶角上，见图 6.2-35。水分

子是一个极性四面体结构基元，四面体相互相互联结形成集聚体，其最稳定的结构形式是六个四面体的顶角正、负端相间联结，构成稳定的六边环、见图 6.2-36，四面体的正、负两端联结可以形成链。当链的线度增大后稳定性差。六边环相互联结或六边环与链相互联结都可以形成六次对称的枝蔓状，见图 6.2-37。

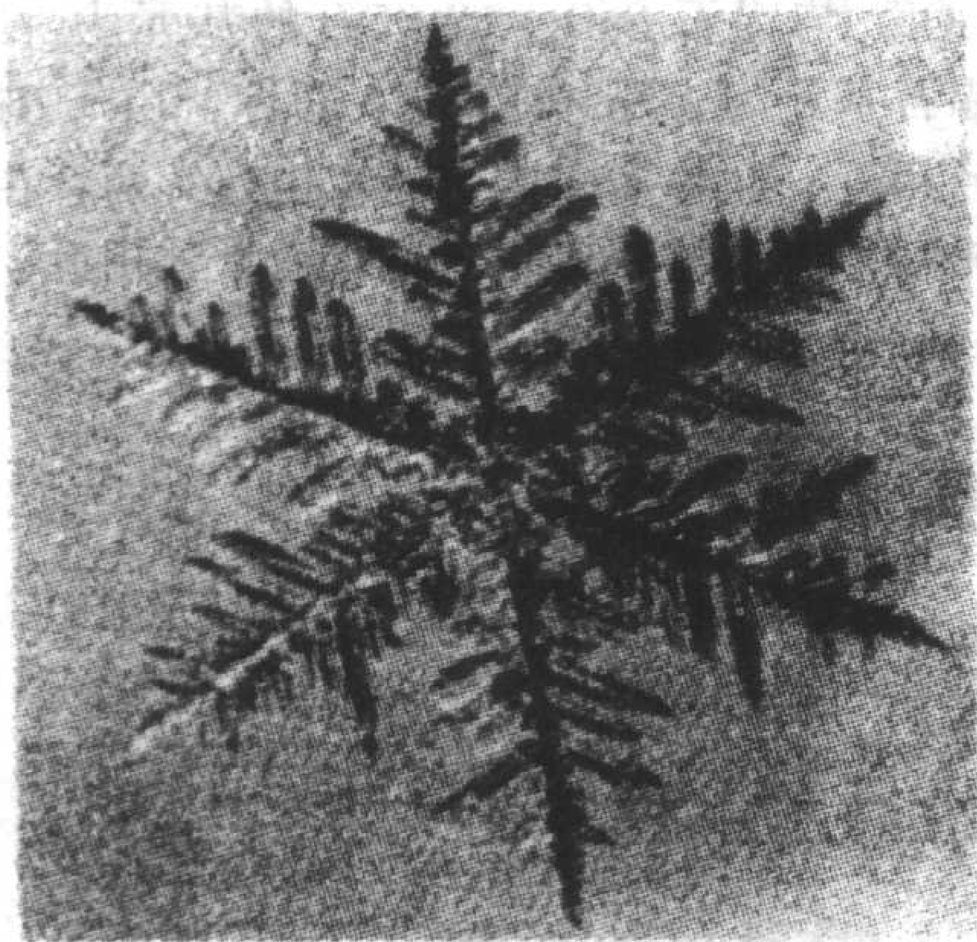


图 6.2-34　雪花枝蔓晶

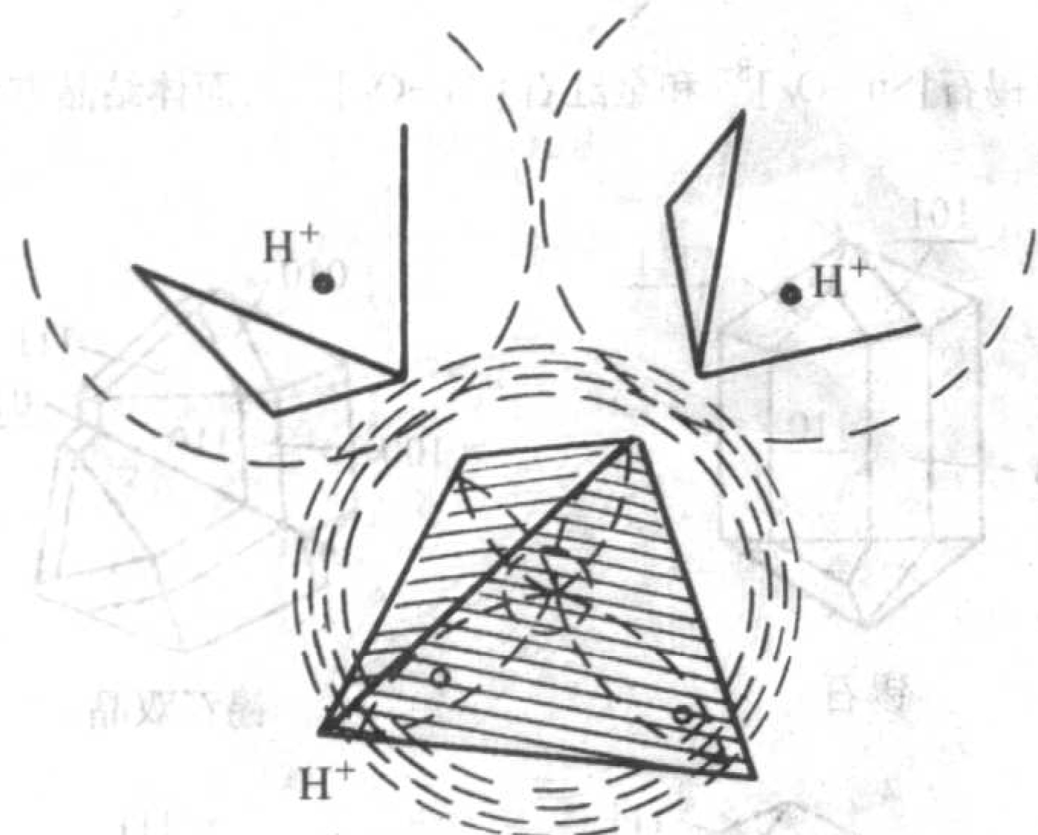


图 6.2-35　水分子四面体结构

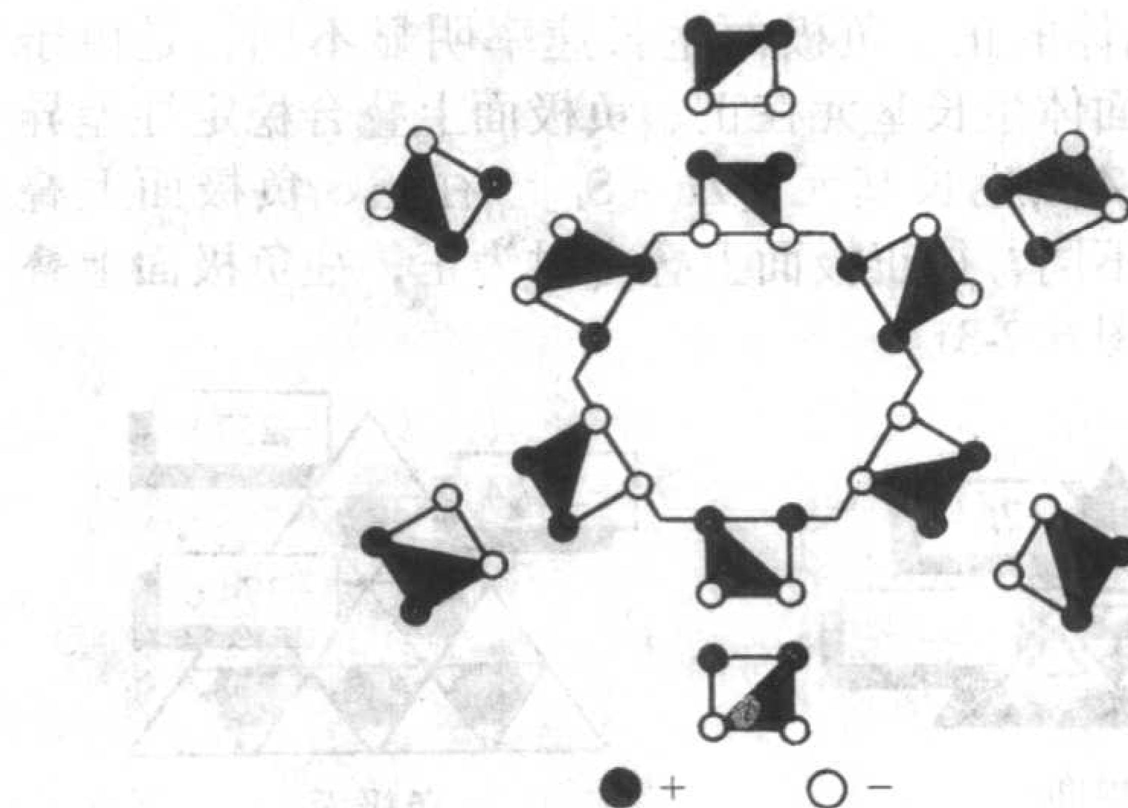


图 6.2-36　水分子正、负极相联结成六边环

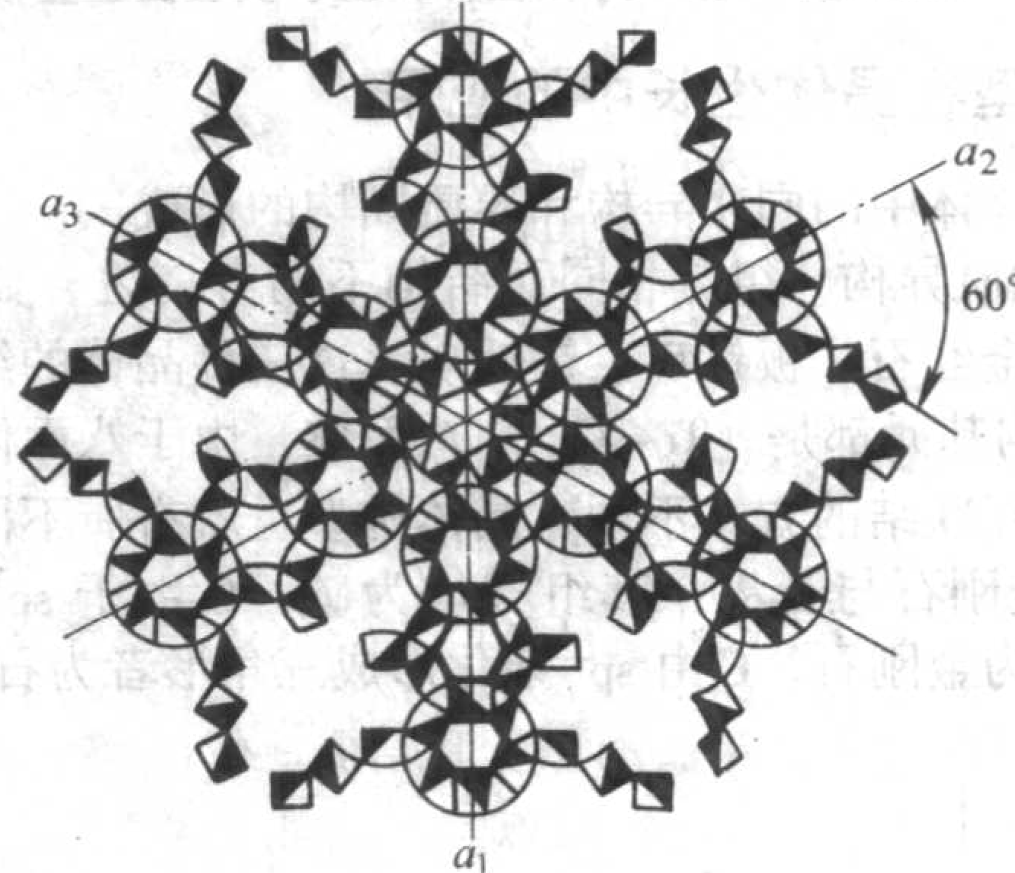


图 6.2-37　水分子四面体六边环构成雪花枝蔓晶经

2) $KNbO_3$ 枝蔓晶　枝蔓晶见图 6.2-38，在晶体的四个顶角的枝晶（A 区）和晶体（B 区）溶液中溶质浓度变化相似，见图 6.2-39。{100} 晶面族顽强显露，$[K-O_6]^{7-}$ 八面体在 [111] 方向有三个顶角相联结，在 [100] 方向只有一个顶角相联结，故枝蔓晶优先在 {111} 面族上形成，见图 6.2-40a、b。由于枝晶（A）和晶体（B）附近溶质浓度相互对应，变化规律也一致，故枝晶呈四方对称分布。{100} 面族也同时显露。

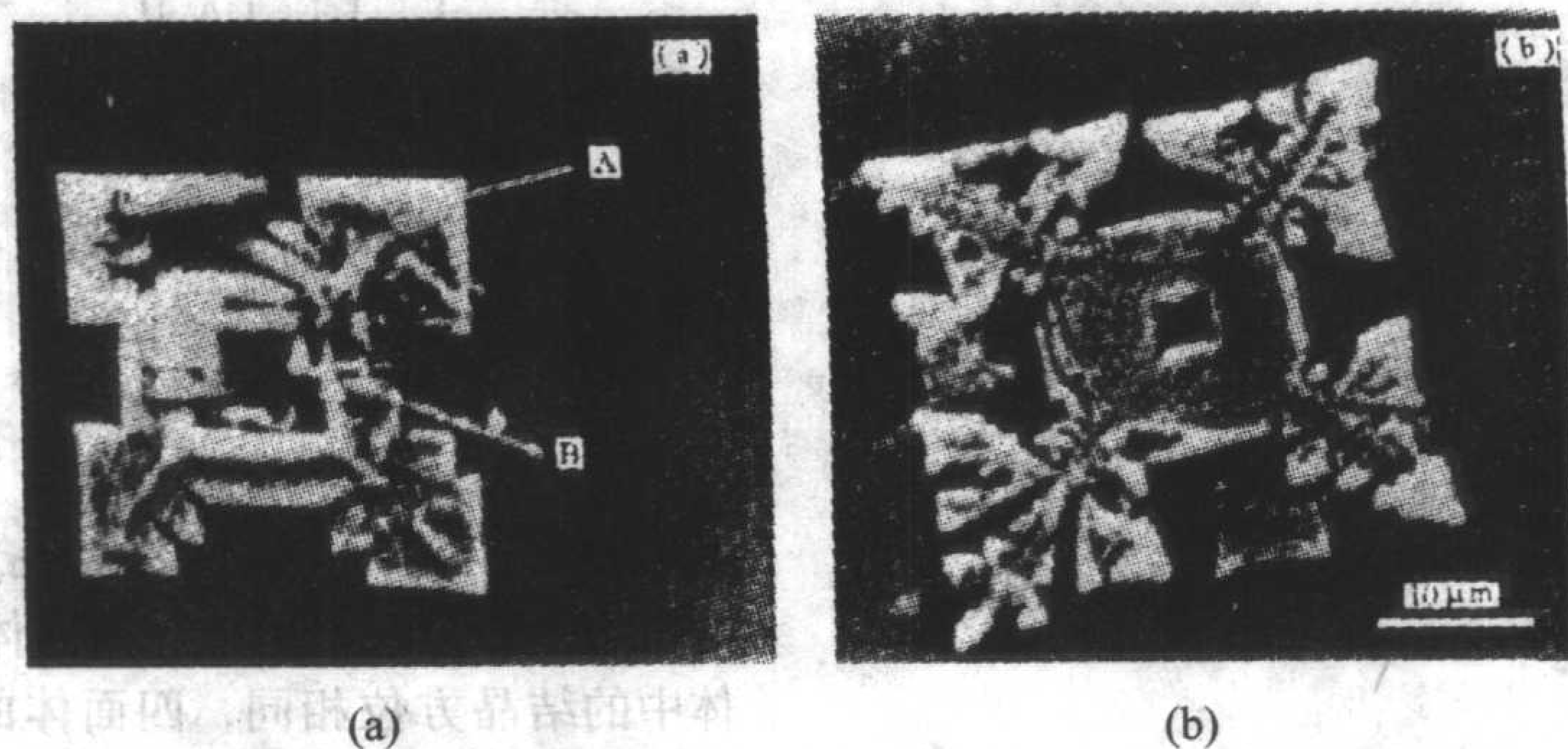


图 6.2-38　$KNbO_3$ 枝蔓晶

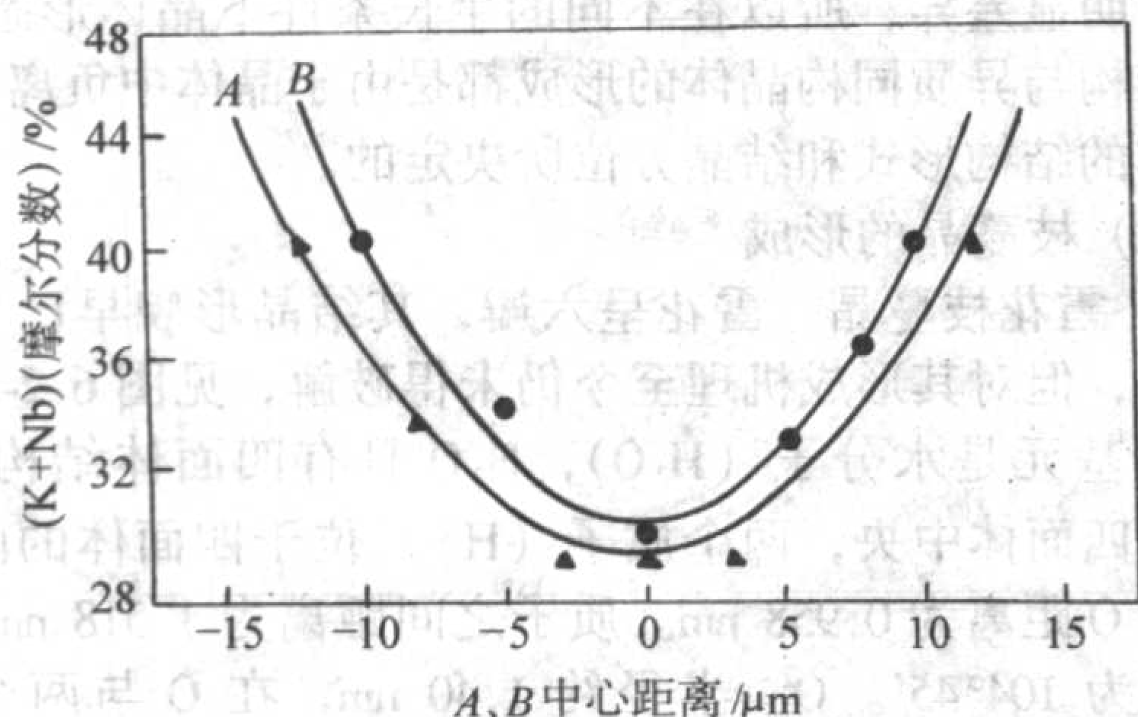


图 6.2-39　$KNbO_3$ 生长溶液在（A）（B）区浓度变化

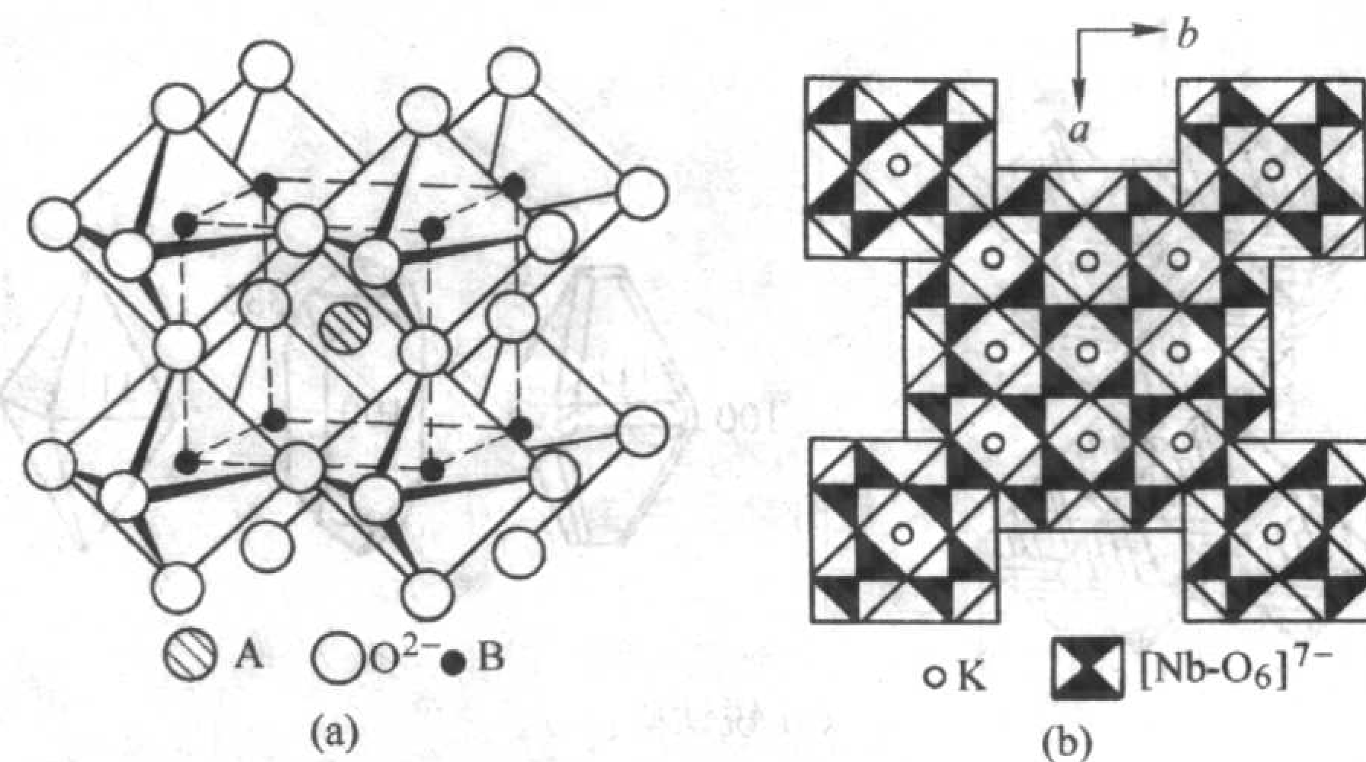


图 6.2-40　（a）$KNbO_3$ 晶体 $Nb-O_6$ 八面体结晶方位；（b）$KNbO_3$ 八面体在 [111] 方向联结

(3) 极性晶体正、负极面生长速率差异的形成

极性晶体的正、负极面生长速率相差悬殊，这充分说明晶体生长基元是负电性的负离子配位多面体。因为负离子配位多面体很容易往正极面上叠合，所以正极面生长速率快，通常极性晶体的正极面生长速率比负极面快 3～4 倍。在人工水晶中负极面中阳离子杂质（Al·Na）比正极面要多，在正极面中阴离子（OH^-）杂质较多。从生长溶液的 pH 值对正、负极面生长速率的影响也可以看出，随着 pH 值增高，溶液中 OH^- 数增多，容易往正极面上叠合，抑制了负离子配住体生长基元往正极面上叠合速率，故随着 pH 值的增大，正、负极面生长速率的差值相应减小。另外，溶液过饱和度对正、负极面生长速率的影响也十分明显，因为生长基元的维度与生长溶液的过饱和度息息相关，随溶液过饱和度的提高，生长基元相联结集聚体的维度增大，当基元维度达到一个晶胞时，生长基元也具有正、负极面的特征，负极面往晶体正极面上叠合，正极面往负极面上叠合，此时晶体正、负极面的生长速率趋于接近，晶体的形状也会相应地改变。

(4) 纳米晶的取向连生

纳米晶的取向连生是由于晶粒之间相互联结是按一定取向进行的，其连结方向是晶体生长速率最快的方向。在水热法制备 CdS 纳米晶时，晶粒为三角形。从晶体的结构来分析，三角形的顶角是晶粒的正极面，三角形的底边为晶粒的负极面。晶粒的正、负极面相互联结形成宝塔状态的取向连生，见图 6.2-41，取向连生的方向与晶轴 C 相平行。当生长溶液中加入十二硫醇［$CH_3-(CH_2)_{10}-CH_2-SH$］后取向连生消失，晶粒呈三角形，见图 6.2-42。这是因为十二硫醇是极性分子，具有偶极特性，正极端（$—CH_3^+$）与负极端（SH^-）。正极端被晶粒负极端面吸附，负极端被晶粒正极端吸附，故在溶液中加入十二硫醇后的晶粒正、负极面被十二硫醇所屏蔽，抑制了晶粒的取向连生。从极性纳米晶粒的取向连生也可以充分显示出极性晶粒的生长习性，故晶粒是以正、负极面相联结，形成枝蔓晶结构。



图 6.2-41　CdS 纳米晶宝塔状取向连生

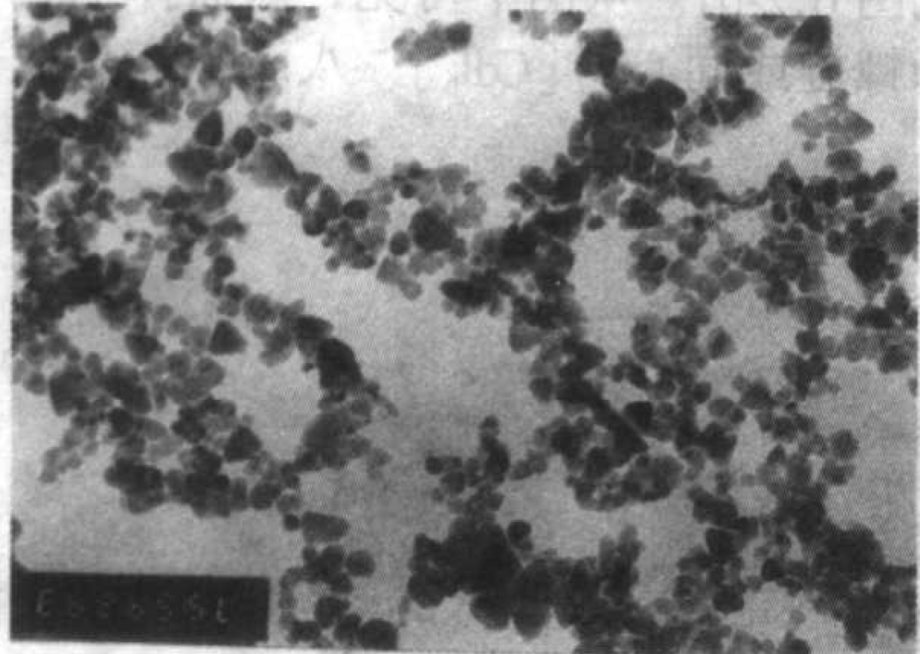


图 6.2-42　生长 CdS 纳米晶溶液中加入十二硫醇，晶粒分散呈三角形

(5) 核壳结构

核壳结构是在纳米材料制备中常见的一种结构形式，从负离子配位多面体生长基元模型角度分析，核壳结构是属于异质同构和同质异构范畴。例如：用立方 GaP 诱导立方 BN。在水热生长六方 BN 的物理化学条件下，用立方 GaP 为籽晶诱导，就能生长出立方 BN。立方 BN 包覆在晶核 GaP 上。这是因为［$B-N_4$］$^{9-}$ 四面体在［$Ga-P_4$］$^{9-}$ 四面体上联结，两种四面体结晶方位，见图 6.2-43、图 6.2-44。因为［$B-N_4$］$^{9-}$ 四面体往［$Ga-P_4$］$^{9-}$ 四面体上联结是属于非均匀成核，所以需要的能量比自发成核低，故在生长六方 BN 的物理化学条件下，在立方相 GaP 晶核诱导可以形成立方相，见图 6.2-45。

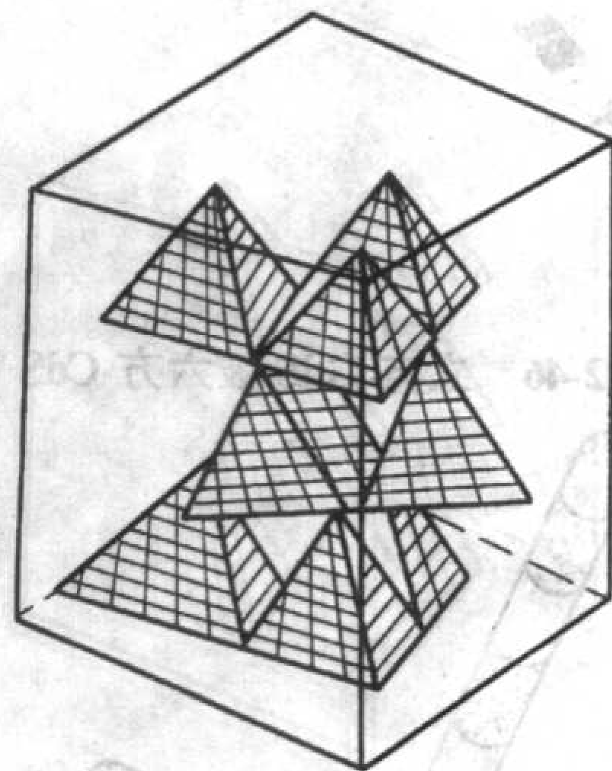


图 6.2-43　六方 BN 四面体结晶方位（b）

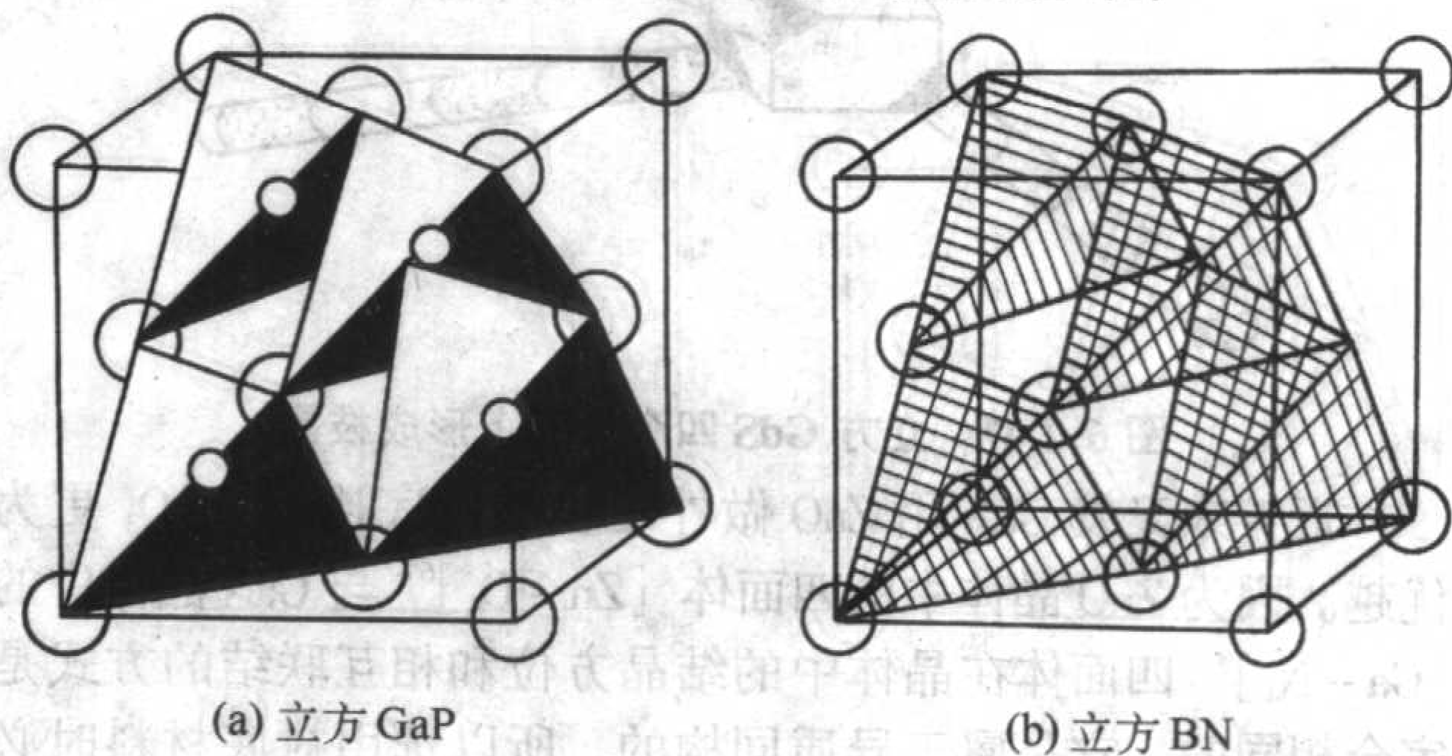


图 6.2-44　立方 GaP 四面体结晶方位（a）立方 BN 四面体结晶方位

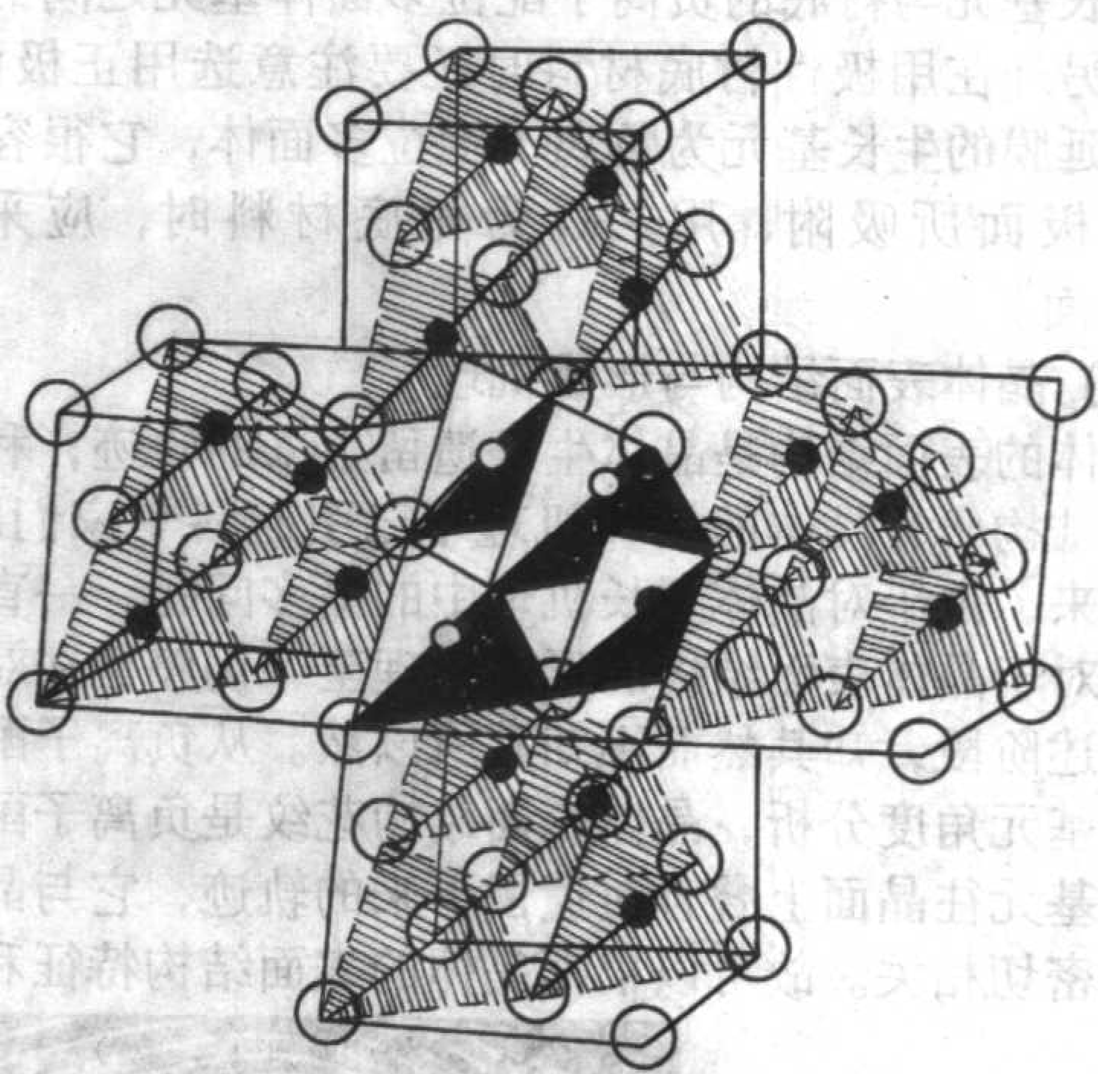


图 6.2-45　立方 BN 在立方 GaP 上连生形成核壳结构

在水热法制备 CdS 的纳米晶时出现立方被六方 CdS 包覆现象，六方 CdS 取向连生晶粒在立方 CdS 的四个正极面上，见图 6.2-46。立方 CdS 为极性晶体，［$Cd-S_4$］$^{8-}$ 四面体为三次对称轴与晶轴 L^3 平行，四面体的面在立方体的四个顶角上显露，为正极面，纳米晶粒的负端与立方体正极面联结形成四根相互呈 120°相交的连生体，见图 6.2-47。

(6) 衬底材料

GaN 处延膜较多是在 Al_2O_3 衬底上，由于结构上的失配其热应力难以弛豫，外延膜易开裂，质量较差。对于结构失配一般是指晶胞线度上的差异，从晶体结构基元角度来分析，衬底与外延膜之间应以负离子配位多面体之间相互联结的稳定性和相似相容性来决定外延膜的完整性。



图 6.2-46 立方 GdS 被六方 CdS 包覆

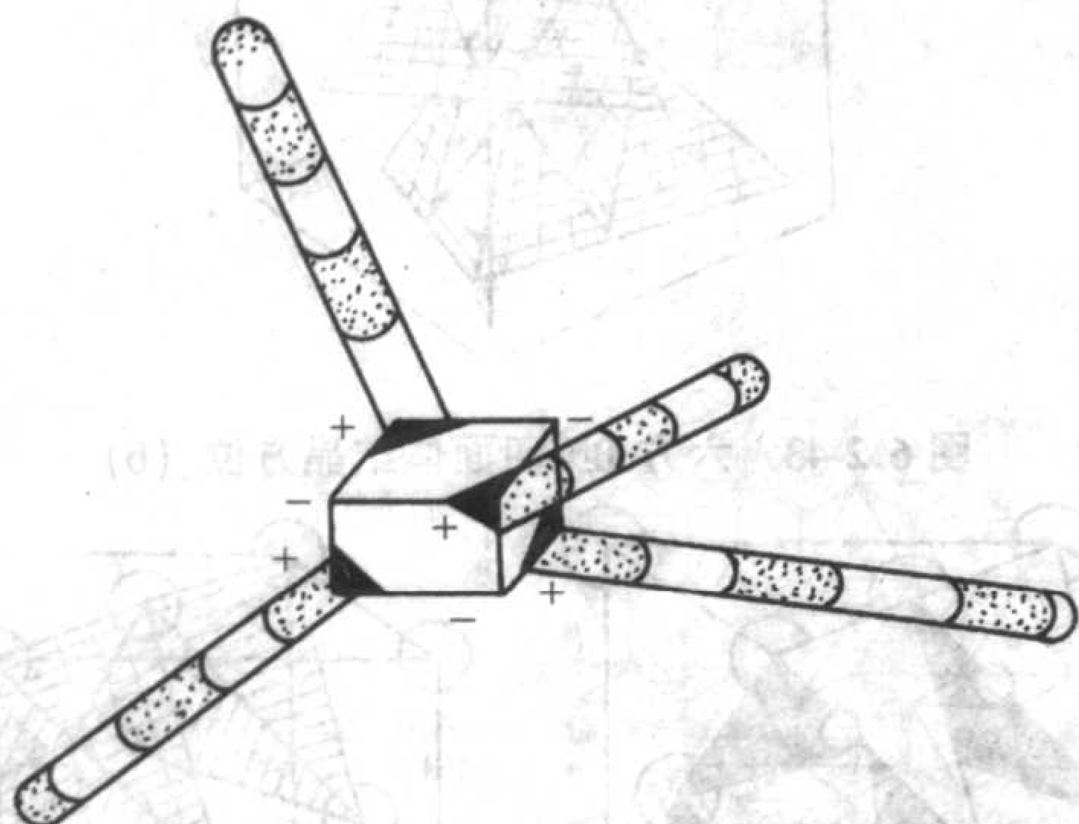


图 6.2-47 立方 GdS 四个极面上形成枝晶

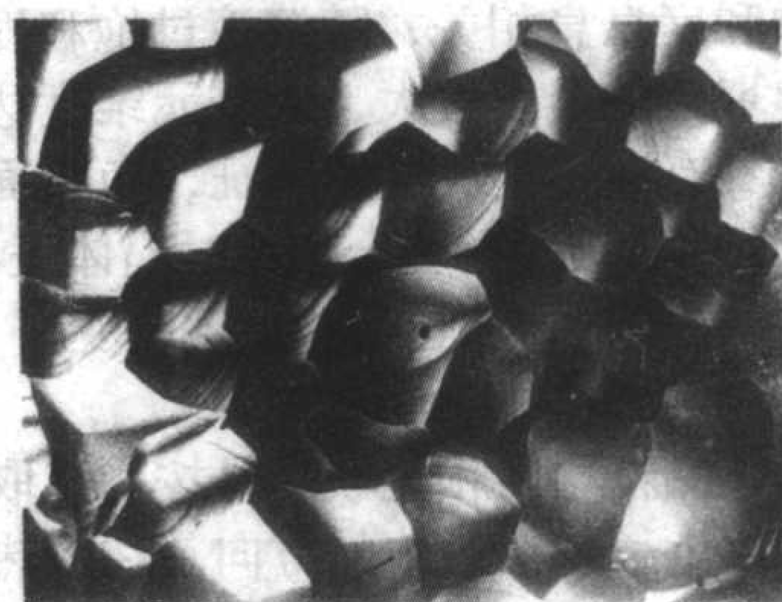
近年来又发 GaN 用 ZnO 做外延膜的衬底比用 Al_2O_3 更为优越。因为 ZnO 晶体中的四面体 $[Zn-O_4]^{6-}$ 与 GaN 晶体中的 $[Ga-N_4]^{9-}$ 四面体在晶体中的结晶方位和相互联结的方式是完全相同的，它是属于异质同构的。所以选用衬底材料时必需从晶体生长角度出发，首先要考虑外延膜的负离子配位多面体生长基元与衬底的负离子配位多面体基元之间的结构匹配性，另外在用极性衬底材料时还要注意选用正极面为佳，因为外延膜的生长基元为负离子配位多面体，它很容易被衬底的正极面所吸附，用 ZnO 为衬底材料时，应采用 Z_n^+ (0001) 面。

(7) 晶体表面结构与形成机理

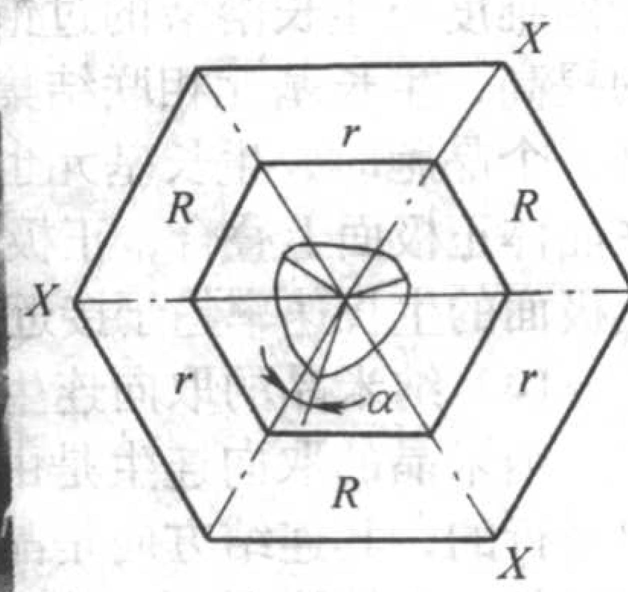
晶体的表面结构是晶体生长遗留下来的轨迹，利用晶体的表面结构研究晶体的生长机理早已引起科学家们的重视。长期以来，由于对晶体生长机理中的诸多问题，一直困扰着人们，对于晶体表面结构的形成机理至今仍停留在对一些现象的描述阶段，知其然而不知其所以然。从负离子配位多面体生长基元角度分析，晶体表面结构花纹是负离子配位多面体生长基元往晶面上叠合时遗留下来的轨迹，它与晶体的内部结构密切相关。故可以根据晶体的表面结构特征和结晶方位很方便的对晶体进行定向，还可以利用表面结构来研究晶体的生长机理以及生长时的物理化学条件对晶体生长形态的影响。列举如下几个实例：

1) 人工水晶 (0001) 面上三方丘结构 人工水晶 C (0001) 表面上三方丘结构，见图 6.2-48a，三方丘的三根棱线指向 $-X$ 轴端，与 X 轴向左或右偏转，向左偏转者为右型水晶，向右偏转者为左形水晶，见图 6.2-48b。三方丘是三方偏方面体在 C (0001) 面上的显露 (T-A-B-C-D-E-F)，见图 6.2-49。图中的点代表 $[Si-O_4]^{4-}$ 四面体，黑、白点代表高度，四面体绕 C 轴转动方向，与三方偏方面体左、右型一致。水晶生长基元为 $[Si-O_4]^{4-}$ 四面体。

2) 碘化镉 (CdI_2) C (0001) 面表面结构



(a)



(b)

图 6.2-48 (a) 水晶 (0001) 面三方丘；(b) 三方丘棱线与晶轴 a 夹角

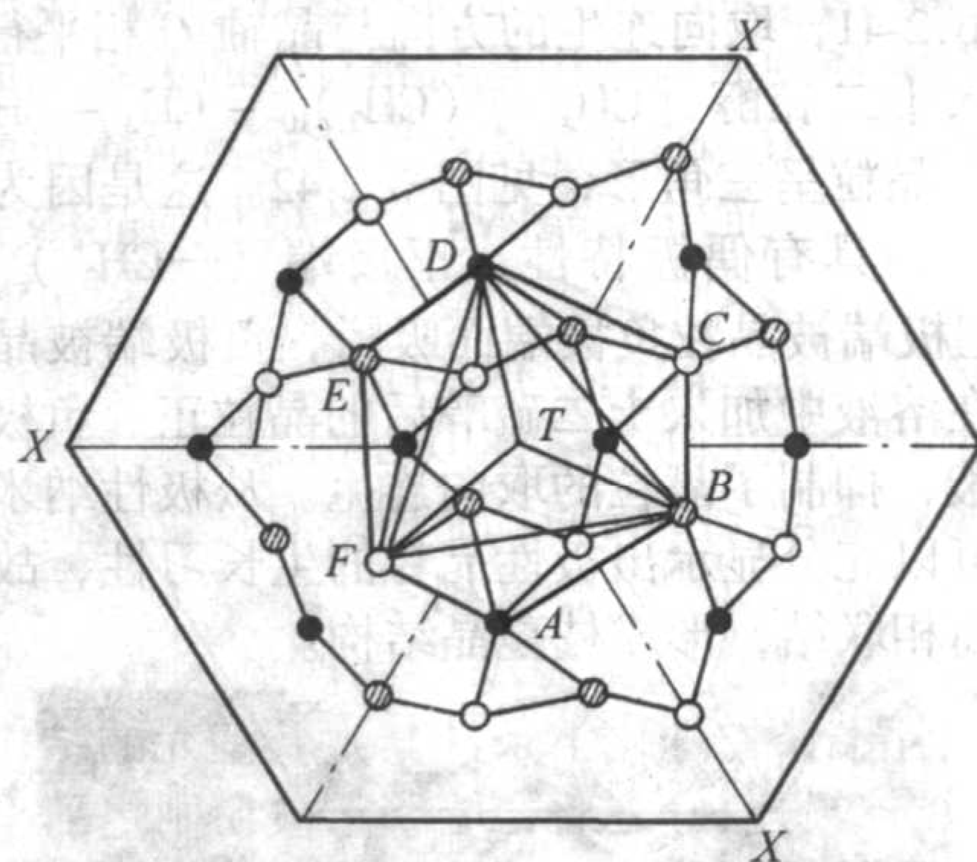
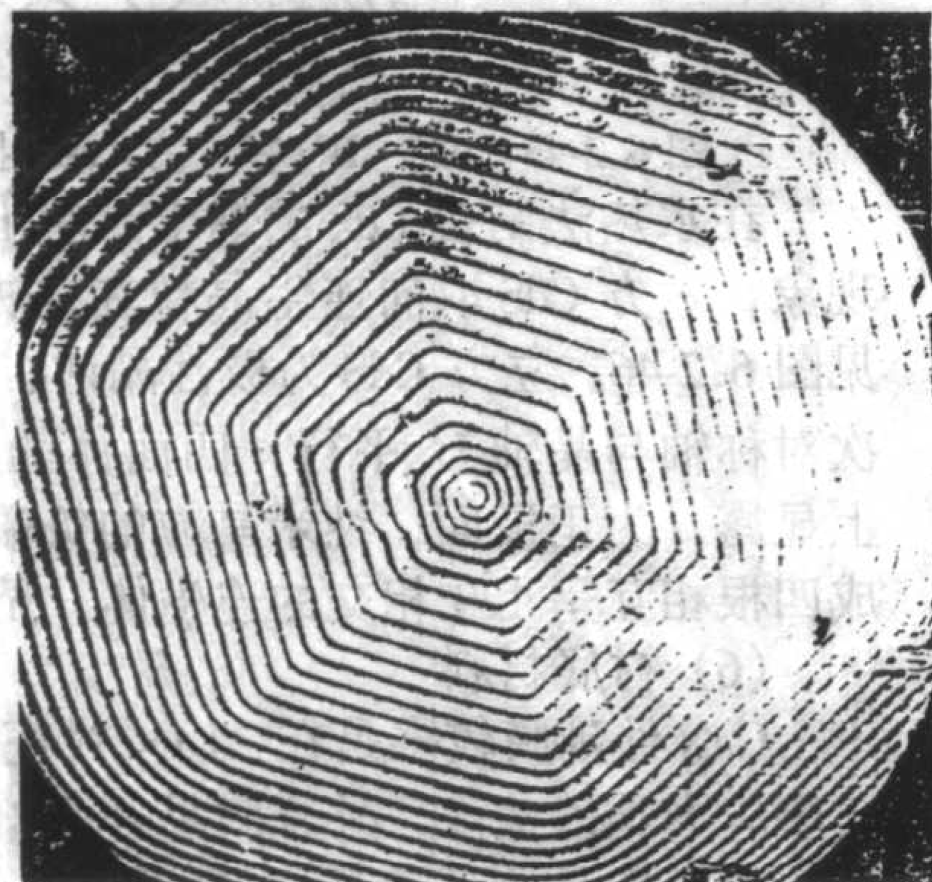


图 6.2-49 三方偏方面体 $T-A-B-C-D-E-F$ 锥的棱线 $T-B$，$T-D$ 和 $T-F$ 指向 $-X$ 轴端顺时针偏转 (右形)

CdI_2 的 (0001) 面上螺旋结构屡见不鲜，同时也可见到同心圆环状结构，见图 6.2-50 (a)、(b)，$[Cd-I_6]^{4-}$ 八面体在晶体中的结构来分析，$[Cd-I_6]^{4-}$ 八面体呈层状分布，但是上、下两层沿 a 轴错动一个位置。八面体在 C (0001) 面上投影，见图 6.2-51。从图中可见，八面体上、下两层的错动移轨迹为螺旋或同心，$[CdI_6]^{4-}$ 八面体绕晶轴 C 转动，见图 6.2-52。



(a)



(b)

图 6.2-50 (a) CdI (0001) 面上螺旋结构和 (b) 同心圆结构

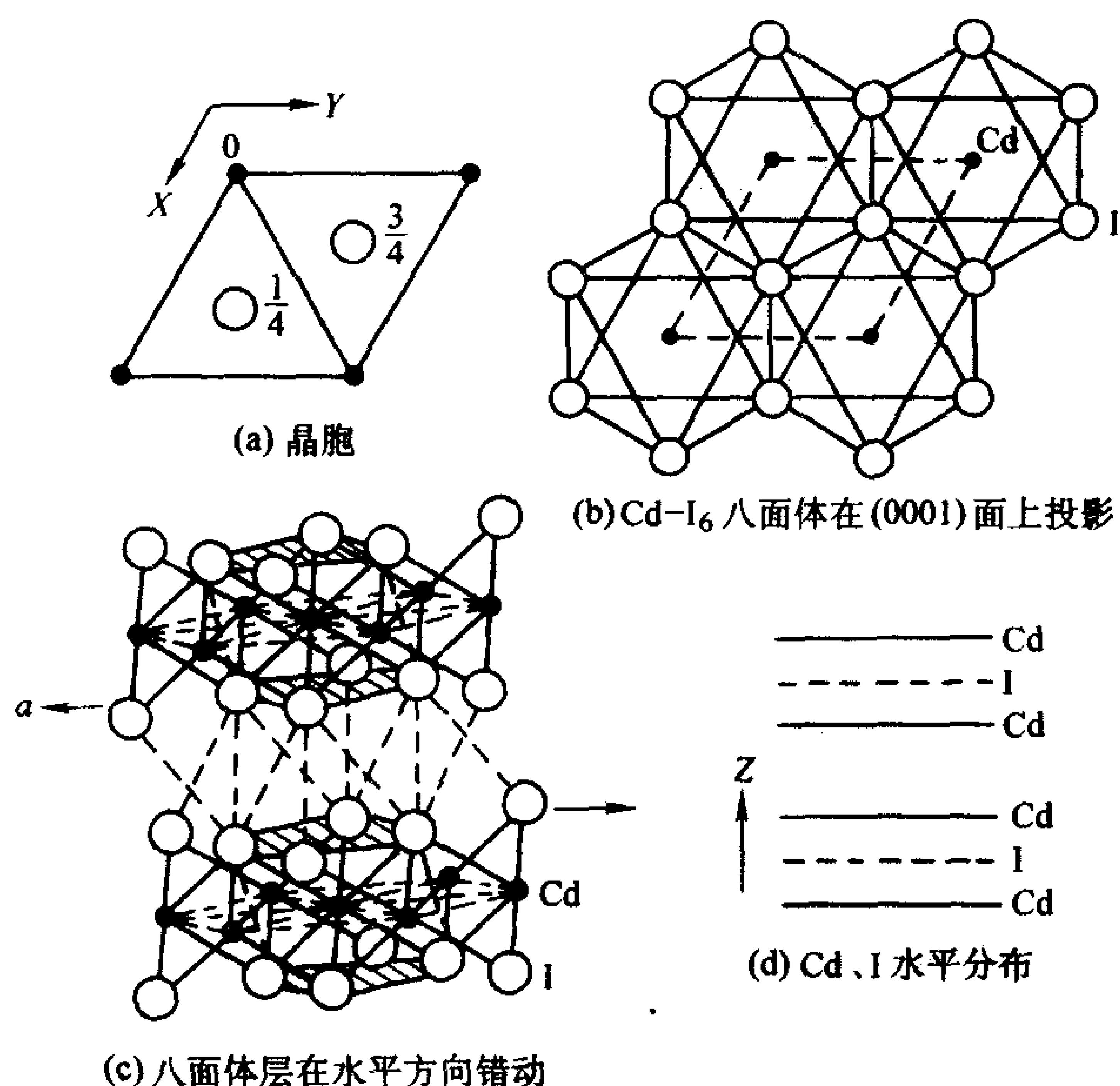


图 6.2-51 CdI_2 晶体结构

3）金刚石和闪锌矿表面结构　金刚石与闪锌矿为异质同构体，其表面结构也完全相同，$[Zn-S_4]^{6-}$ 四面体和碳四面体在晶体中的结晶方位，见图 6.2-53。四面体在各个面族上的显露与晶体的表面结构是互相对应的关系。负离子配位多面体理论模型不仅能把晶体内部结构与晶体的形态由表及里的统一起来，还能够把晶体生长环境相与晶体生长实际有机地结合起来。晶体生长有如盖楼房一样，楼房的房间相当于晶体的格子构造。晶体的对称面就相当于楼房的地板和走廊，对称轴相当于电梯，对称中心相当于电梯行程的中点，楼房的大小和高低是不等的，晶体的对称也有高级、中级和低级之分。盖房子所用的砖就相当于负离子配位多面体生长基元，制砖的模具和烧结温度不同所制的砖也就各异。同理，不同组分生长物理化学条件其生长基元的结构形式也就各不相同。当楼房盖好之后，墙壁未被粉刷之前，楼房的表面花纹就是砖的排列轨迹，也就相当晶体表面结构。无论是水泥质砖还是泥土烧制的砖，只要是大小和形状相同，在三维空间联结的方式排列数目相同时所盖成的楼房格式就会完全相同，这就相当于异质同构。如果用同一种砖，但是在三维空间的排列和联结方式不同，所以盖的房子也就不同，这属于同质异构。故在晶体生长过程中首先要考虑负离子配位多面体生长基元的结构形式和相互联结集聚体的维度及互相联结的稳定性来确定生长物理化学条件，这是生长优质晶体的关键。这样就可以利用负离子生长基元模型对新晶体进行分子设计和对老晶体进行有效的掺质改性，就可实现对晶体形态和性能的人工调控。

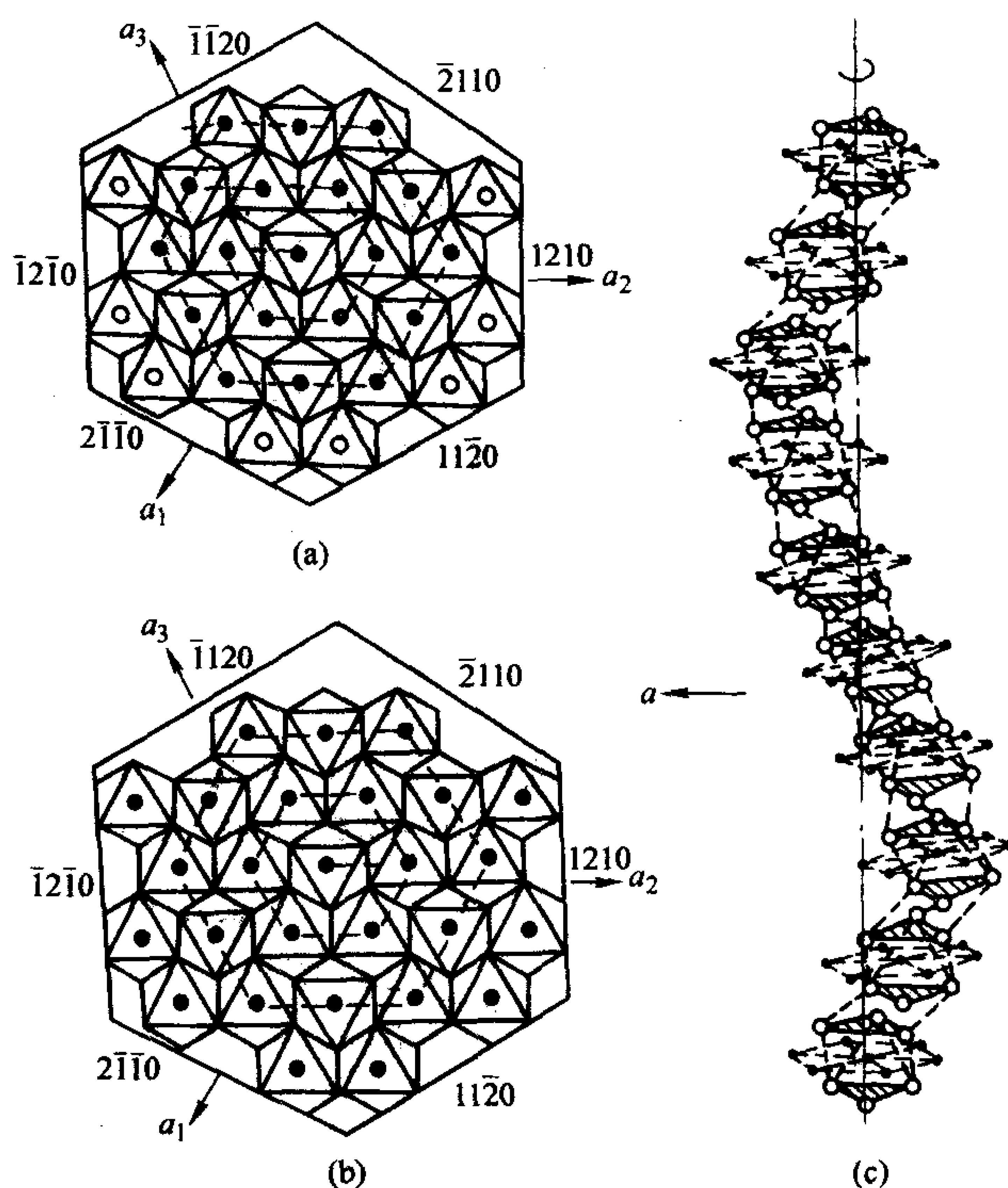


图 6.2-52 CdI 晶体 Cd－I_6 八面体在（0001）面上叠合沿 *a* 轴错动轨迹为螺旋结构（a）同心圆结构（b）沿 *c* 轴联结螺旋结构（c）

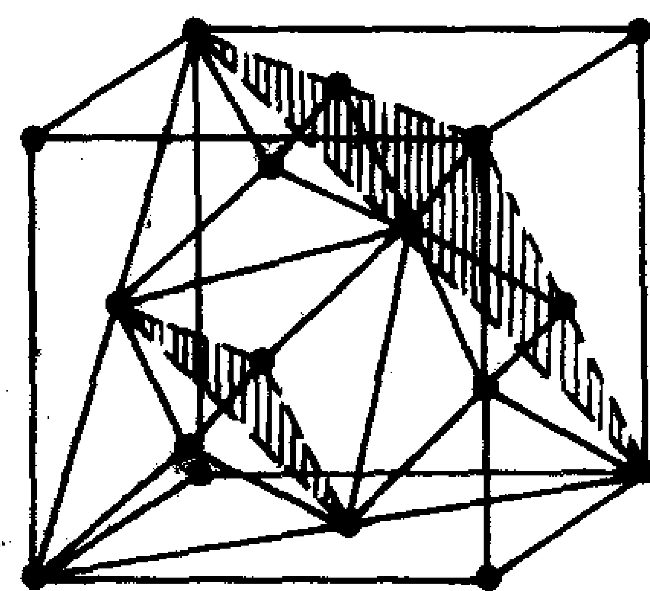


图 6.2-53 金刚石、闪锌矿中四面体结晶方位

编写：金蔚青（中国科学院上海硅酸盐研究所）
仲维卓（中国科学院上海硅酸盐研究所）

第3章　晶体生长方法

1　水溶液法生长晶体

水溶液法生长晶体是将原料溶解在溶剂中（主要为水），通过降温和蒸发等方法使溶液达到过饱和，晶体得到生长。该方法一般是在常压条件下，生长温度也比较低（一般在100℃以下）。

该种生长方法生长晶体时远离晶体的熔点，溶液黏度小，晶体是在非受迫状态下进行生长的，故晶体的生长习性可以充分得到显示，一般可以直接观察生长的全过程，对人工调控生长非常有利。

1.1　溶液溶解度与饱和度

1）溶解度　将溶质溶在一定温度和压力下的水中，水中所含溶质数通常是用摩尔分数（X）或质量百分数来表示。溶解度是研究溶液生长晶体的一个重要参数，不同物质在溶液中的溶解度是不同的，二元体系相图如图6.3-1。

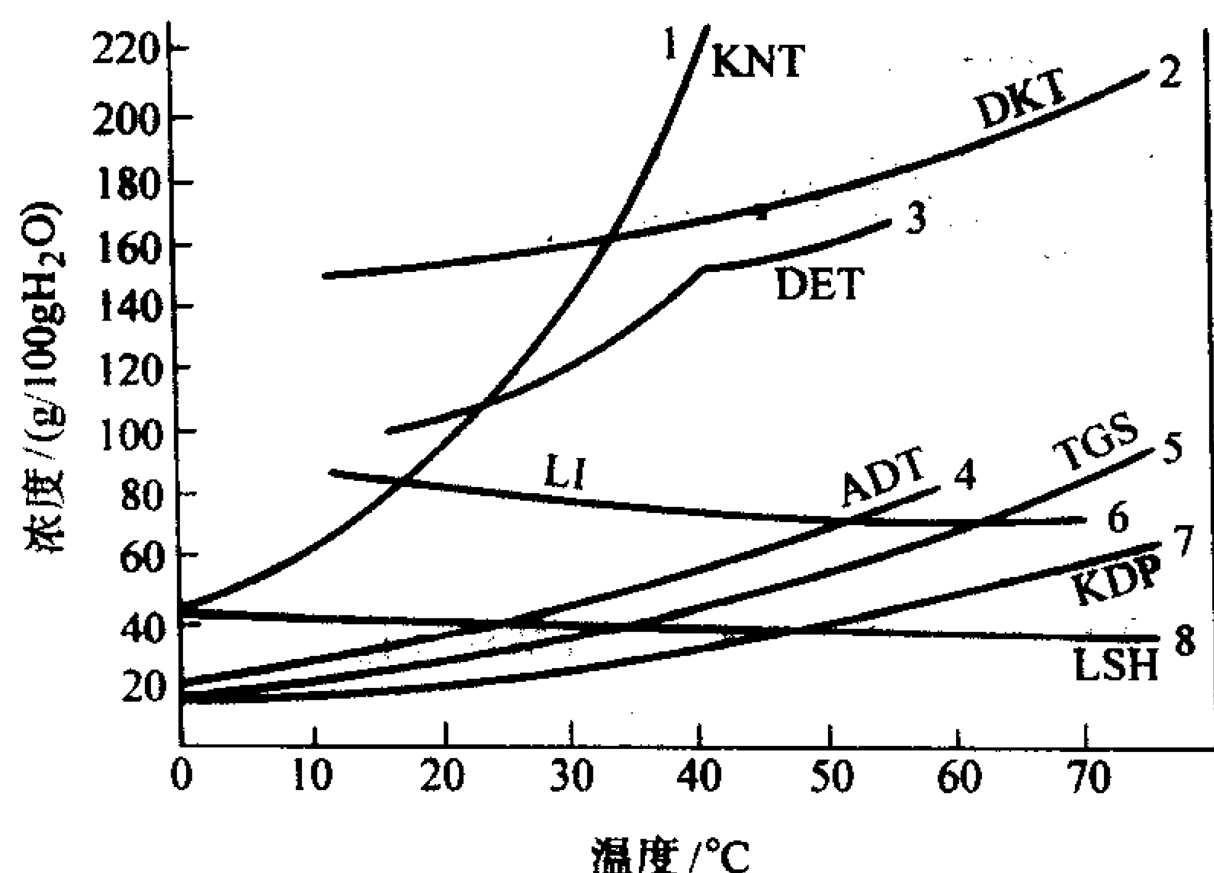


图6.3-1　一些水溶性晶体的溶解度曲线

2）饱和与过饱和度　固体物质在溶液中处于平衡状态称为该物质的饱和溶液，溶解度曲线称之为饱和曲线，见图6.3-2。图中 $\alpha\beta$ 以下为不饱和区，$\alpha\beta$ 以上部分为液相和固相共存区，当A结晶时的溶液浓度称为该温度下固相A相平衡的饱和溶液浓度，过饱和状态从热力学分析是不稳定的，Ostwald提出“不稳定过饱和”和亚稳过饱和区，见图6.3-3。在不稳过饱和区晶体能够自发成核，而亚稳过饱和区中晶体不能自发成核。“稳定区”就是不饱和区。这三个区中以亚稳区最为重要。因为该区为晶体生长区，籽晶置于溶液中时晶体的生长则会受到籽晶的控制，这三个区域没有明显的严格界限，不同的物质这三个区的划分也不尽完全相同，溶液过饱和度、溶解度及过饱和溶液的测定方法有以下几种：平衡法、浓度涡流法和光学效应法等。

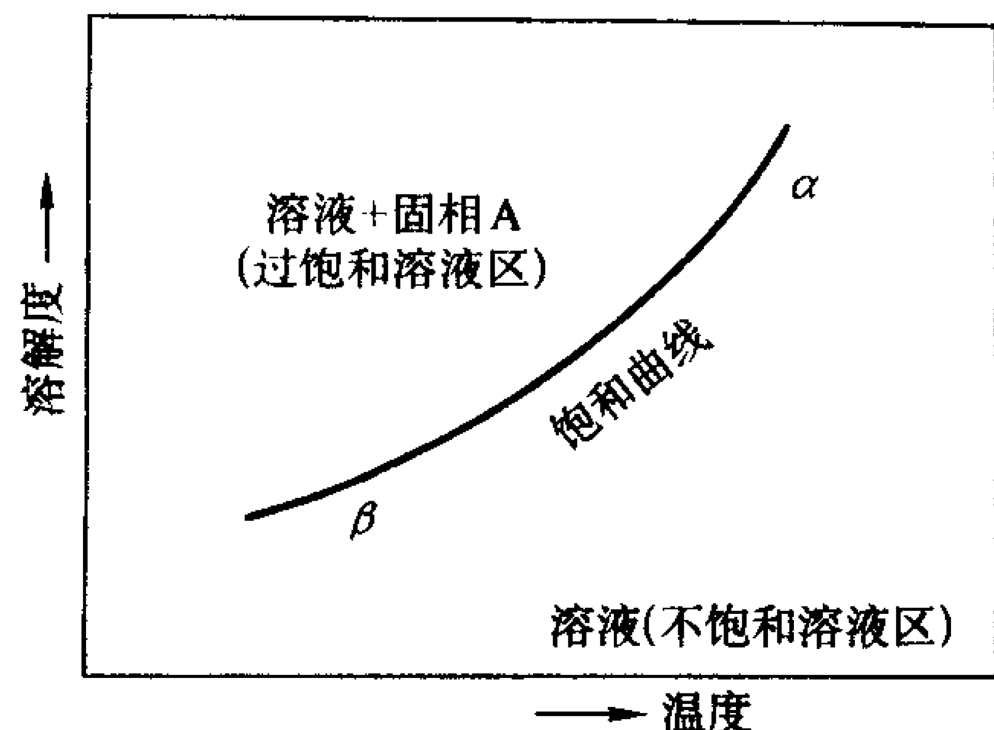


图6.3-2　饱和曲线（溶解度曲线）

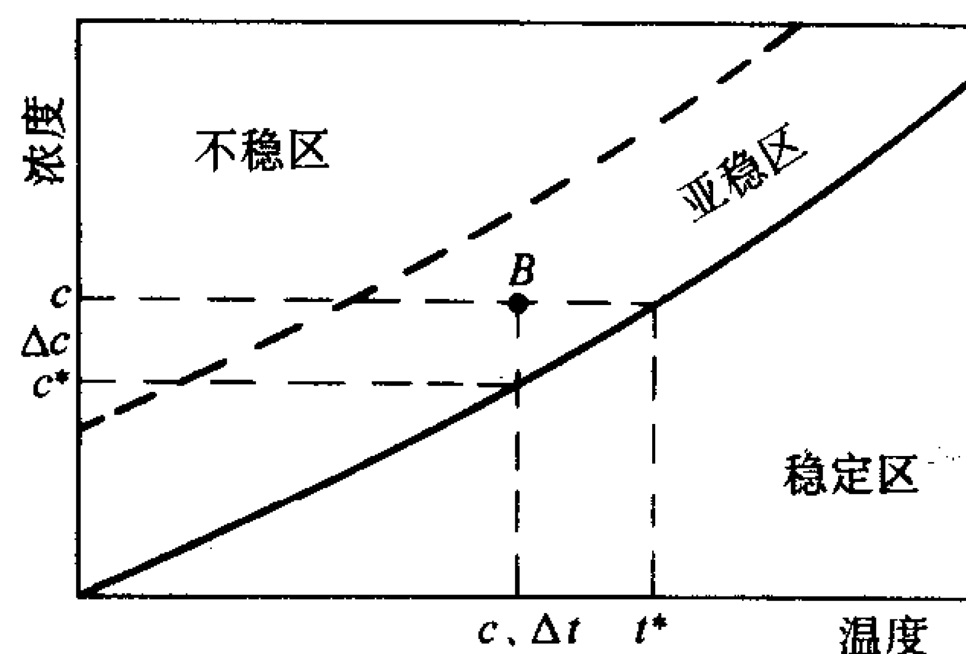


图6.3-3　溶液状态图

1.2　晶体生长平衡态

稳态区与亚稳态区：同一种物质在水溶液中可以形成不同的晶相，稳定相生长存在区称之为稳定区，不稳定相生长区称之为亚稳相区，例如：硫酸钠在水溶液中生长有两个相区，Na_2SO_4 和 $Na_2SO_4\cdot10H_2O$，见图6.3-4。亚稳相晶体溶解度较大，从热力学上分析是不稳定的，它有可以自发的转变为熔解度较小的稳定区的趋势，例如DKDP晶体在重水中出现四方相在单斜相区会被溶解，同样单斜相的晶体在四方相区生长也会被溶解，处于热力学不稳定状态体系向稳定状态过渡时，有时不是过渡到自由能最低状态而是过渡到自由能降低较小的中间态。

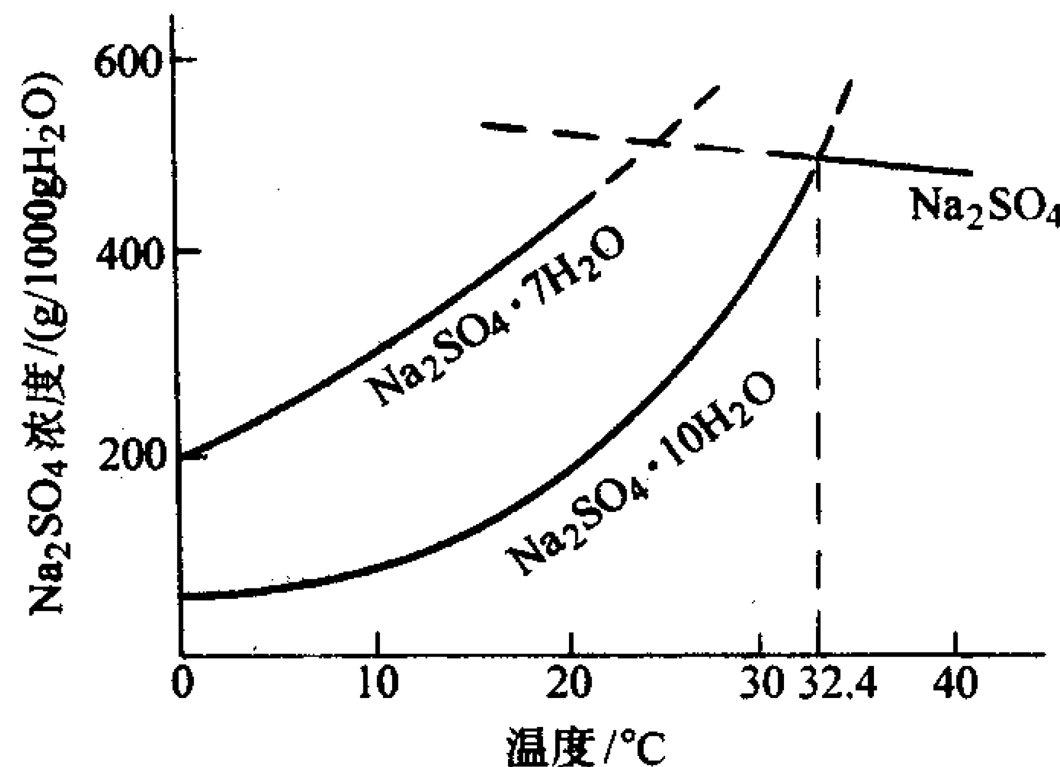


图6.3-4　Na_2SO_4-H_2O 体系

1.3　晶体生长方法简介

（1）水溶液法

1）降温法　该方法适用于溶解度和温度系数较大的物质，一般温度在50~60℃，降温区间15~25℃为宜，该方法多用于物质为正溶解温度系数，所生长物质溶解度温度系数一般超过1.5 g/（1 000 g溶液·℃）。常用该方法生长的晶体见表6.3-1。

降温法生长晶体的装置见图6.3-5，在生长过程中必须严格密封，以防止溶剂的蒸发和对溶液的污染，育晶器要保有比较大的容量，以有利于维持温度的稳定性，加温方式用水浴槽或内部加热，育晶器顶部要保持有冷凝水回流，底部设加热电炉，使溶液表面和底部都有不饱和层保护，以防止自发成核，温度控制精度一般在±0.5℃以内，温度控制灵敏度高，对生长优质晶体是十分有益的。为了使晶体的各个面族能够自由生长，所以控制溶液温度的均匀性是十分重要的，为了使得过饱和溶液对晶体各个面族的均匀供应，通常采用对溶液进行晃动或使籽晶旋转的方法（以籽晶自转或公转最为常见），为了避免一些晶面对向液流或背向液流时影

表 6.3-1 从溶液中生长的一些重要晶体

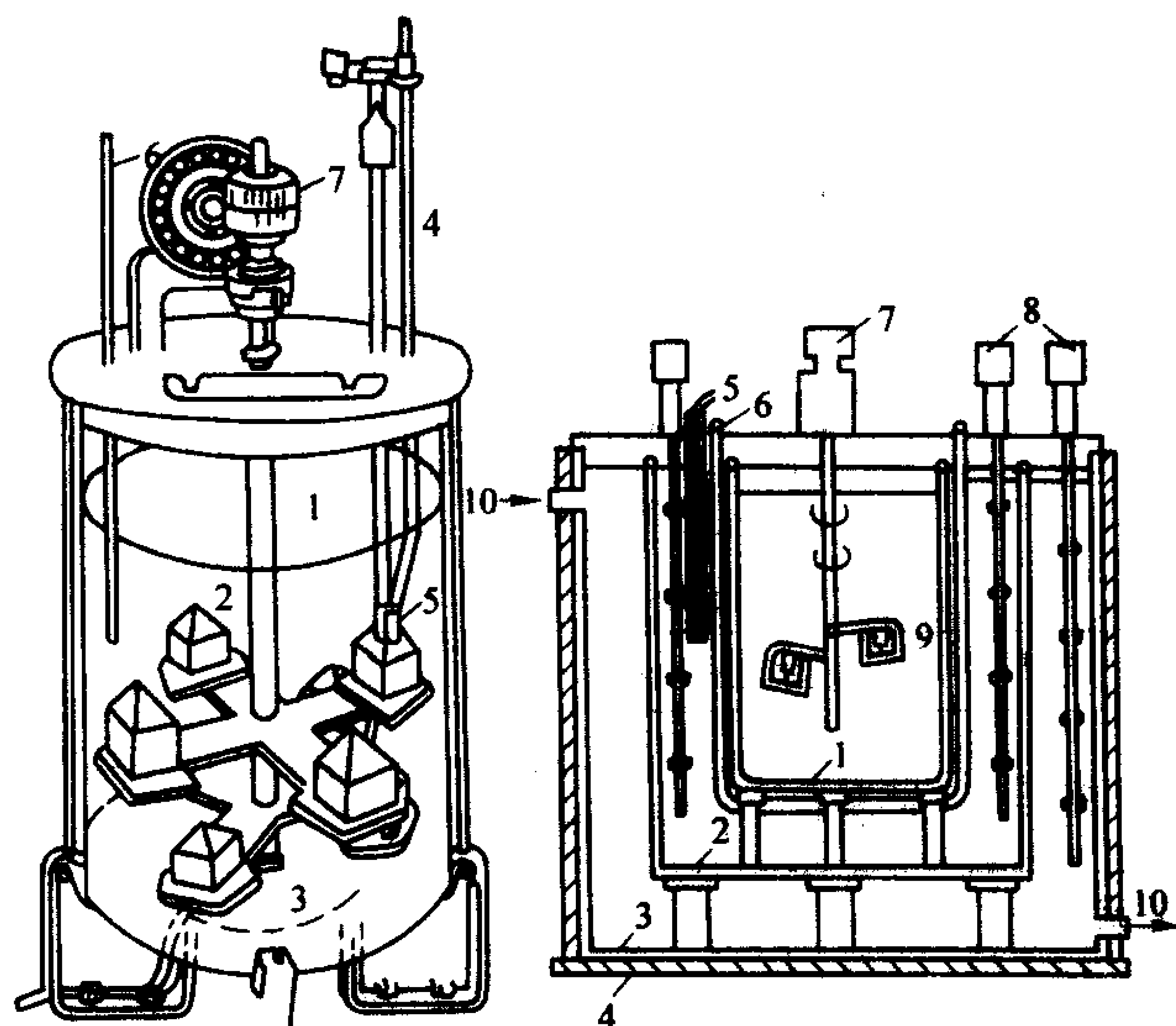
名称及缩写	化学式	溶剂	生长方法	工艺要领
酒石酸钾钠（KNT）	$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	H_2O	降温，转晶	起始温度45℃，降温先慢后快，1～2月可长出10余公斤单晶
罗谢尔盐（RS）			密封，静置冷却，静置蒸发	配制浓度为134 g/100 mL水的溶液，加热至完全溶解，然后在密封容器中静置、冷却、结晶。配制浓度为130 g/100 mL水的溶液，加热至完全溶解，静置蒸发结晶
钾矾，明矾	$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$	H_2O	降温，转晶	起始温度48℃，降温速度约0.2℃/d
			密封，静置冷却	配制浓度为24 g/100 mL水的溶液，见KNT
			静置蒸发	配制20 g/100 mL水的溶液，见KNT
铬，矾	$K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$	H_2O	降温，转晶	与明矾类似
			密封，静置冷却	配制65 g/100 mL水的溶液，见KNT
			静置蒸发	配制60 g/100 mL水的溶液，见KNT
酒石酸乙二胺（EDT）	$(CH_2NH_2)C_4H_4O_6$	H_2O	降温，转晶	EDT无水物40.6℃以上稳定，但也可在40.6℃以下生长
酒石酸钾（DKT）	$K_2C_4O_6 \cdot 1/2H_2O$	H_2O	降温，转晶	起始温度60℃
磷酸二氢铵（ADP）	$NH_4H_2PO_4$	H_2O	降温，转晶	生长区间50～30℃，以（001）切片为籽晶，成锥过程降温稍快
			温差流动	溶液强制流动，两个月可长出20 kg单晶
磷酸二氢钾（KDP）	KH_2PO_4	H_2O	降温，转晶	起始温度50～60℃，见ADP
氯化钠	NaCl	H_2O	蒸发	含0.1% H_2SO_4 + 0.1% $Pb(NO_3)_2$ 的饱和溶液在75℃蒸发半小时可得线度为6 mm的透明立方体结晶。无 Pb^{2+} 则结晶不透明
氯酸钠	$NaClO_3$	H_2O	降温，转晶	起始温度51℃，降温速度0.2℃/d
			密封，静置冷却	配制117.4 g/100 mL水的溶液，见KNT
			静置蒸发	配制113.4 g/100 mL水的溶液，见KNT
蔗糖	$C_{12}H_{22}O_{11}$	H_2O	静置降温	
硫酸镍	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$，$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	H_2O	降温，转晶	50～30℃区间降温得六水物，35℃以下形成七水物
过硼酸钠	$NaBO_3$	H_2O	密封，静置冷却	配制52 g/100 mL水的溶液，见KNT
			静置、蒸发	配制50 g/100 mL水的溶液，见KNT
五硼酸钾	KB_5O_8	H_2O	降温，转晶	起始温度50～60℃，pH≈7
甲酸锂	$LiCOOH \cdot H_2O$	H_2O	降温，转晶	起始温度45℃，pH≈6
六次甲基四胺（HMTA）	$N_4(CH_2)_6$	乙醇	降温，转晶	起始温度约50℃
邻苯二甲酸氢钾（KAP）	$KHC_8H_4O_4$	H_2O	降温，转晶	起始温度55℃
季戊四醇（PET）	$C(CH_2OH)_4$	H_2O	降温	生长区间（87～92）～（80～85）℃
山梨六醋酸酯（SHA）	$C_6H_8O_6(COCH_3)_6$	乙醇	降温，转晶	生长区间56～48℃

响一些晶面的发育，故常采用正转与反转交替进行的方式。对于生长的晶体要控制在溶液的亚稳区，必需要有适宜的过饱和度，用降温法生长晶体时对温度控制就格外显得重要。

2）蒸发法　蒸发法是利用溶剂的挥发来保持溶液的过饱和度，该方法适用于溶解度较大，温度系数小和具有负温度系数的物质，该生长方法装置与降温法相似，见图6.3-6，在晶体生长过程中为了防止在液面上产生自发结晶，要控制取水速度，使之小于冷凝速度，使得在部分冷凝水能够返回到液面上去，蒸发法是通过回流比（蒸发量）来控制溶液过饱和度的，该种方法适用于高温（>60℃）晶体生长。

3）溶液流动法（温差法）　溶液流动法晶体生长装置，见图6.3-7。晶体生长槽（C）、溶解槽（A）和过热槽（B），原料置于槽A中溶解，该槽温度高于生长槽C，饱和溶液经过过滤然后进入B槽，该槽温度高于生长槽5～10℃，其目的是使溶质进一步完全溶解，以提高溶液的稳定性，而后将溶液用泵打入生长槽C，此时溶液已达到过饱和状态。随着晶体生长的进行，不饱和溶液又流回到溶解槽A中，对原料进行溶解，这样往返重复保证了晶体的持续生长，该种工

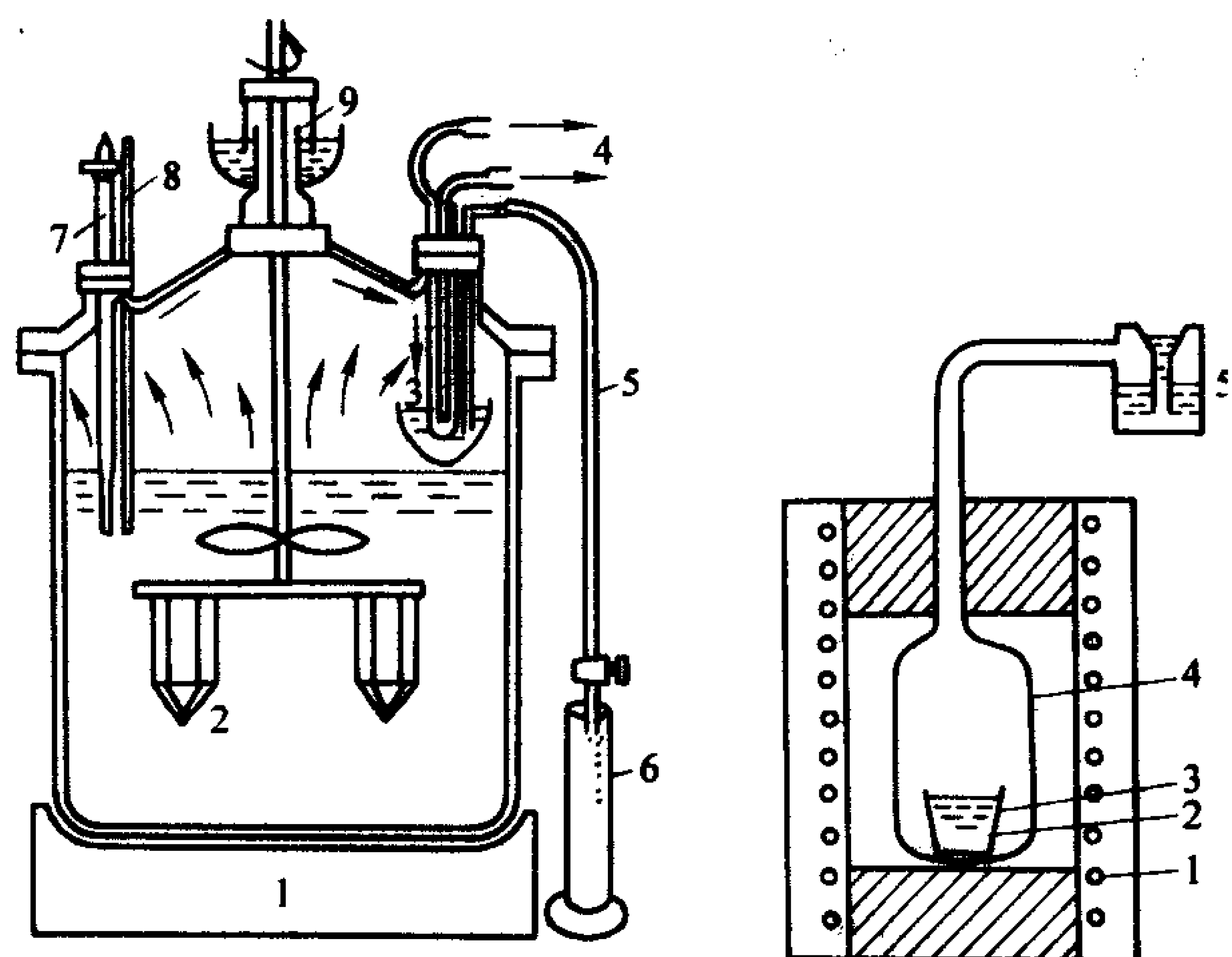
艺方法的特点：晶体是在衡温条件下，在稳定的饱和溶液中进行生长，生长温度和过饱和度都是固定保持不变的。因此，该种生长方法对生长温度和溶液过饱和度的控制和要求都十分严格，也是生长优质大单晶的关键。日本大阪大学用该种方法生长出 400 mm×400 mm×600 mm 的大 KDP 单晶体，生长速率为 2 mm/d。以上三种方法是水溶液生长晶体的常用方法，另外用水溶液法生长晶体的还有电解溶剂法等，电解溶剂法生长晶体仅适用于在溶液中能够导电而不被电解。该方法适用于生长一些稳定的离子晶体的溶液体系。



(a) 直接加热的转动育晶器
1—掣晶板；2—晶体；
3—底部主加热器；
4—控制器；5—辅助小灯泡加热器；
6—温度计；7—转动装置（30 r/min）

(b) 双浴槽育晶装置
1—育晶器；2—内浴槽；
3—外浴槽；4—保温层；
5—感温元件；6—加热元件；
7—转晶电机；8—搅拌电机
（1 500 r/min）；9—籽晶；
10—外接冷却装置的进出口

图 6.3-5 转动育晶器和双浴槽育晶装置



(a) 蒸发育晶装置
1—底部加热器；2—晶体；3—冷凝器；
4—冷却水；5—虹吸管；6—量筒；
7—接触调控器；8—温度计；
9—水封

(b) 生长 NdPP 晶体的装置
1—电阻炉；2—金坩埚；
3—Nd_2O_3+H_3PO_4；
4—反应管；5—鼓泡器

图 6.3-6 蒸发育晶和生长 NdPP 晶体的装置

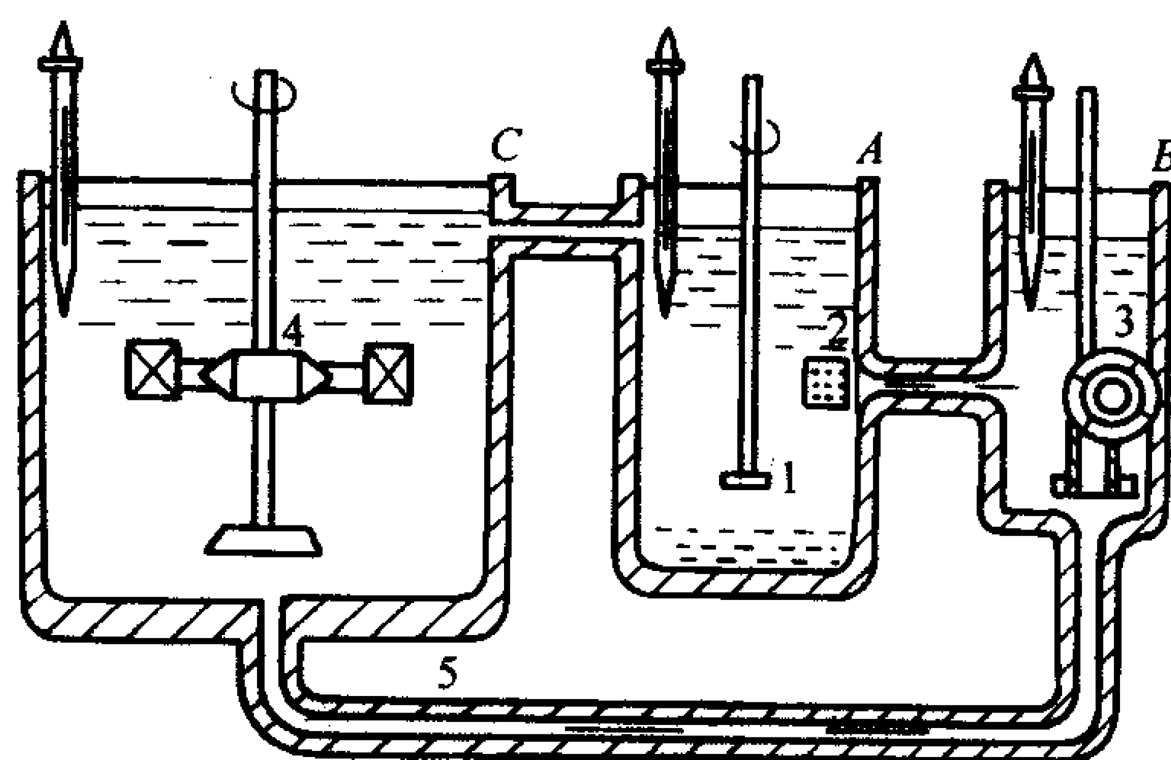


图 6.3-7 溶液流动法晶体生长装置
1—原料；2—过滤器；3—泵；4—晶体；
5—加热电阻丝

1.4 晶体的生长形态与籽晶取向和杂质影响

水溶液法生长晶体是在非受迫状态下进行的，晶体的各个面族均能自由发育，晶体的生长习性可以得到充分的显示，这样就可以根据晶体的生长习性角度考虑，择优选出有利的籽晶取向，研究晶体的生长习性是以几何结晶学为基础的。单从几何结晶学来分析，晶体的籽晶垂直于高次对称轴有利，同族晶面发育的概率相同，生长速率相等，晶体对称发育，稳态面族得到显露。例如在生长 KDP 晶体时常用的籽晶为垂直 C 轴的晶片，平行锥面的晶片和四方锥形籽晶。由于（0001）面不是稳态面，生长速率快、缺陷多，晶体常为乳白色，不透明。当晶帽形成后以四方锥｛101｝面生长后晶体开始变得透明。用锥面（011）生长，属于稳定面生长晶体透明。

晶体各个面族的发育程度除了与籽晶取向有关之外，溶液中的杂质对晶体各个面族显露的影响也十分明显，例如：在 ADP 晶体生长时三价金属离子（Cr^{3+} Fe^{3+} Al^{3+}），容易在 ADP 柱面｛100｝面族上吸附，常使柱面族发生楔化，见图 6.3-8。不同杂质其楔化的程度也不同，在杂质浓度相同的条件下 $Cr^{3+}>Fe^{3+}>Al^{3+}$，依次递降。另外，溶液的过饱度和 PH 值对晶体各个面族的发育也有明显的影响。这些问题必须从晶体生长机理角度进行讨论。

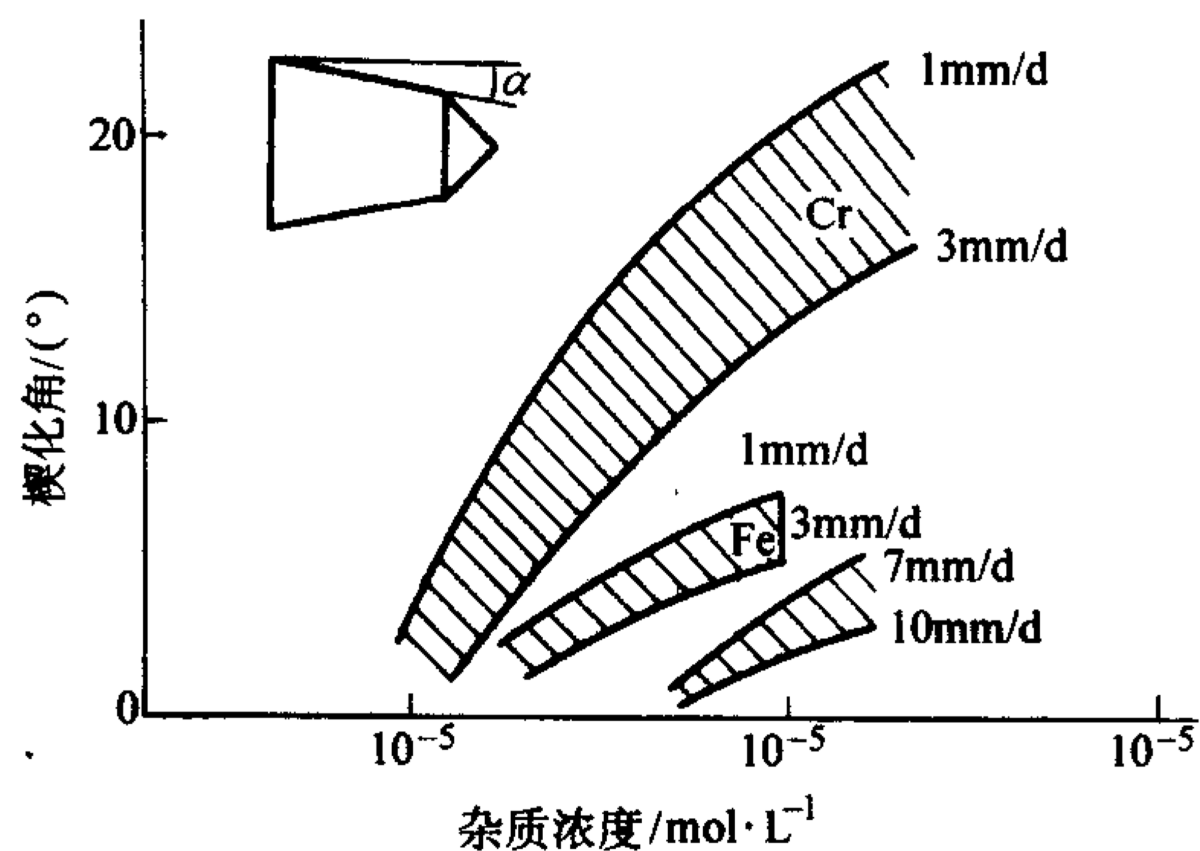


图 6.3-8 杂质浓度和楔化角间关系，
楔化角与生长速度的函数关系

1.5 水溶液法晶体生长习性机理实例

KDP 族晶体由于生长历史悠久，实验资料也比较丰富，但对晶体生长机理尚未得到统一的认识，主要是缺乏对溶液结构的深入研究和对生长基元的了解，近年来由于采用拉曼光谱技术对溶液的结构有了进一步的了解，而且对晶体生长能够进行实时观察，故对生长基元有了新认识，为深入研究晶体生长机理打下了基础。

（1）生长 KDP、ADP、NaDP 溶液的拉曼谱测试

KDP、ADP、NaDP 溶液的拉曼测试结果证实了晶体生长溶液中确实存在着 $[P-O_4]^{3-}$ · $[H-PO_4]^{2-}$ 和与晶体结构相同的 $[H_2-PO_4]^-$ 四面体结构基元，随着生长溶液过饱和度的提高，四面体基元相互联结形成大锥度的集聚体基元，这些负离子配位多面体是晶体生长的基元（详见 6.3 节负离子配位多面体生长基元理论模型实验基础）。随着溶液浓度的增加，当生长基元形成链状和网状结构时，由 K^+ 将网状基元联结起来形成与晶体结构相同基元，此时该种基元就进入有序状态，形成晶体结构，所以在晶体生长边界层 20 μm 处晶体的生长基元已经基本上显示出晶体结构特征，出现了与晶体中拉曼谱相同的 917 cm^{-1} 峰，生长基元进入有序状态，生长基元中有两个 H^+ 靠近 $[P-O_4]^{5-}$ 四面体，而另外两个 H^+ 则远离，见图 6.3-9。由于生长溶液过饱和度的变化，生长基元可以由 H^+ 联结成链状和枝状，见图 6.3-10a，网状见图 6.3-10b，生长基元叠合到界面上进入到有序结构状态见图 6.3-10c。

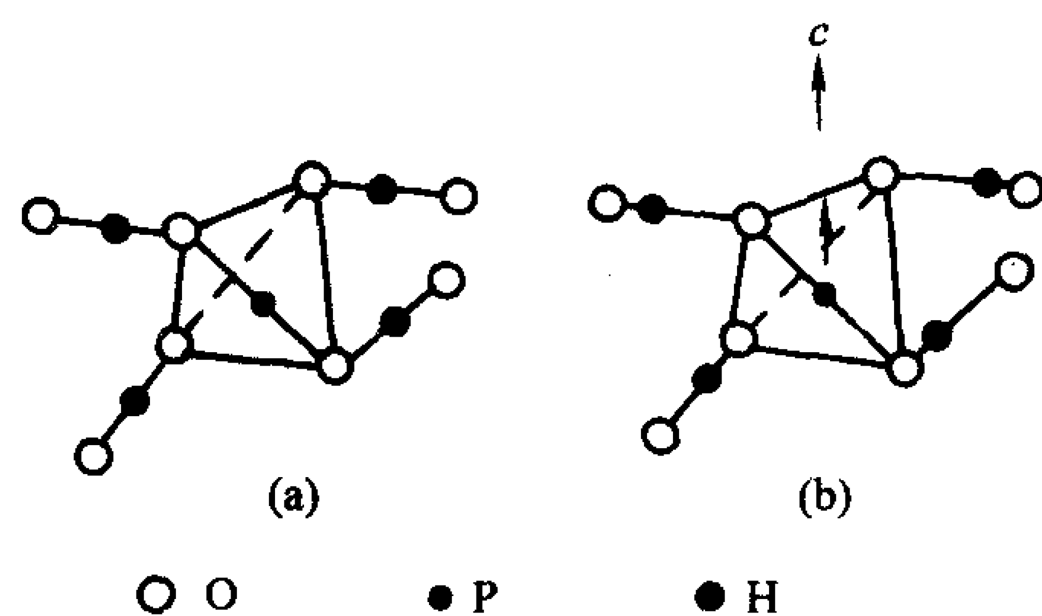


图 6.3-9　晶体生长基元

(a) H^+ 在两个 $[P\text{-}O_4]^{5-}$ 四面体中间；

(b) H^+ 不在两个 $[P\text{-}O_4]^{5-}$ 四面体中间，两个靠近，两个远离

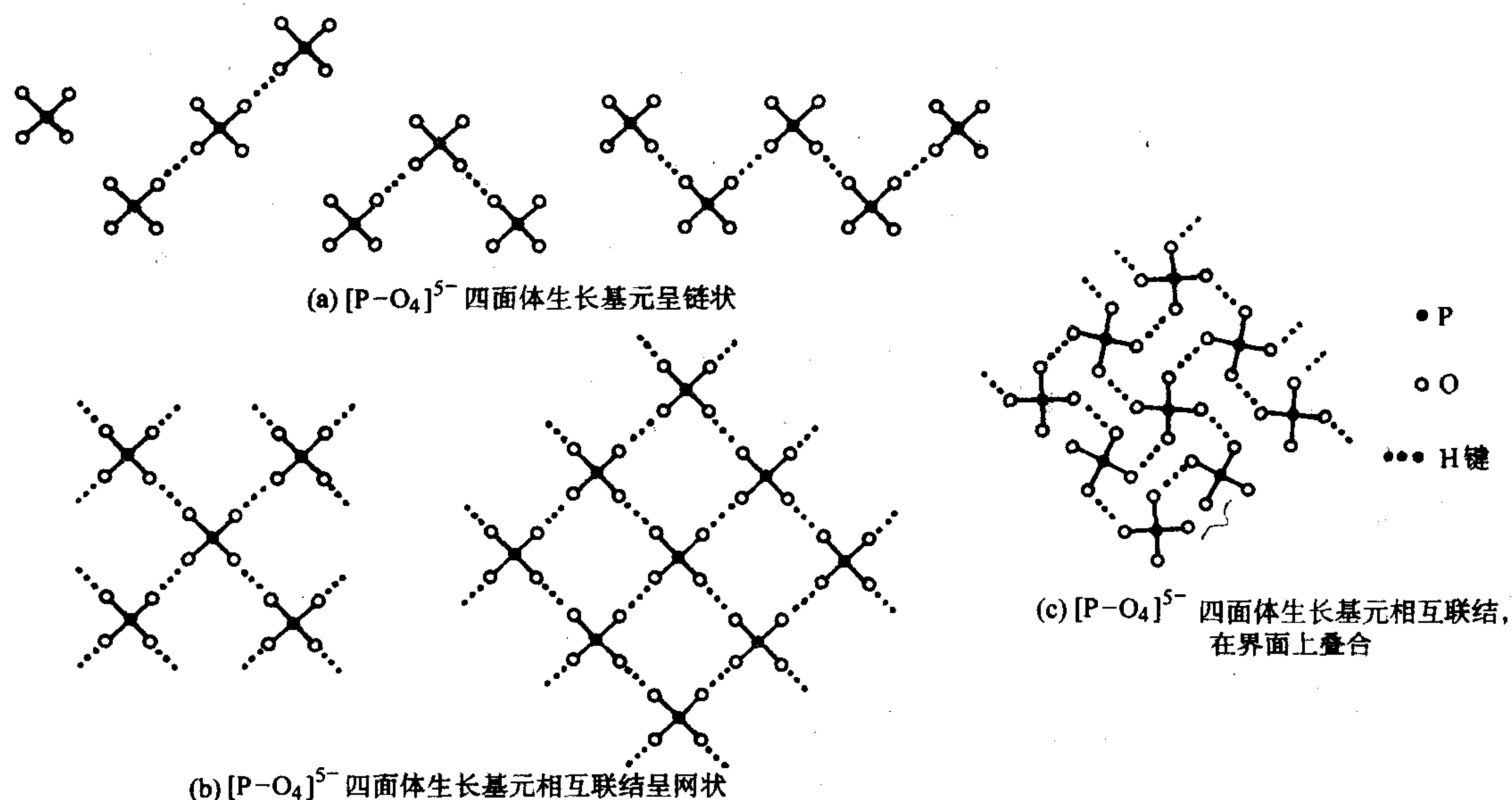


图 6.3-10　$[P\text{-}O_4]^{5-}$ 四方面生长基元的不同形式

(2) ADP 晶体生长习性

根据负离子配位多面体生长基元理论模型（详见 2.6 节）指出的生长基元为负离子配位多面体，不同维度的生长基元往各个面族上叠合的速率是不同的，表现在同一种晶体在不同的生长物理化学条件下，其结晶形态也会是千变万化的，俗称之为晶体的生长习性，在生长 KDP 晶体时经过实时拉曼光谱测试，发现在溶液中存在着两种振动峰，分别出现在 1 077 cm^{-1} 和 885 cm^{-1} 处，晶体中的振动峰在 917 cm^{-1} 处，在晶体边界层 25 μm 处出现与晶体结构相同的 917 cm^{-1} 振动峰，图 6.3-11 中 1、6 为晶体振动峰，2、3 为溶液振动峰，4、5 为边界层振动峰，生长 KDP 晶体的生长溶液中存在着 $[P-O_4]^{3-}$、$[H-PO_4]^{2-}$ 和 $[H_2-PO_4]^-$ 等生长基元，随着生长溶液中 pH 值的改变，这些基元的数量和维度也发生相应的变化，其中 $[P-O_4]^{3-}$ 和 $[H_2-PO_4]^-$ 基元是随着 pH 值的降低而相应减少，这是因为在溶液中这些基元的表面已经 OH^- 化，这样就可以解释 ADP 晶体形态与生长溶液 pH 值之间的相互制约关系，ADP 晶体的四方柱 {100} 和四方锥 {101} 面族的生长速率明显的受着生长溶液的 pH 值所影响，当生长溶液为 25℃，pH = 3.8 时，四方柱面族则停止生长，而四方锥面族仍能保持一定的生长速率，表现在 *Z* 轴方向上随着溶液过饱和度的升高，生长速率加快，在同样的温度条件下，pH = 5.7 时，四方柱 {100} 面族生长速率增快，四方锥 {101} 面族的生长速率减慢，两个面族生长速率的比例减小，晶体呈短柱状，见图 6.3-12。生长溶液中 pH 值降低时说明溶液中 H^+ 数量增多，它与生长基元表面的 OH^- 联结，发生脱水反映（$OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$），故对形成大维度的生长基元带来一定的难度，反之，当溶液中 pH 值增大时，溶液中的 OH^- 增多，则有利于大维度生长基元的形成，大维度生长基元自由端数相对要高。往柱面 {100} 面族上叠合的概率就增大，故当溶液中 pH 值增至 5.7 时，晶

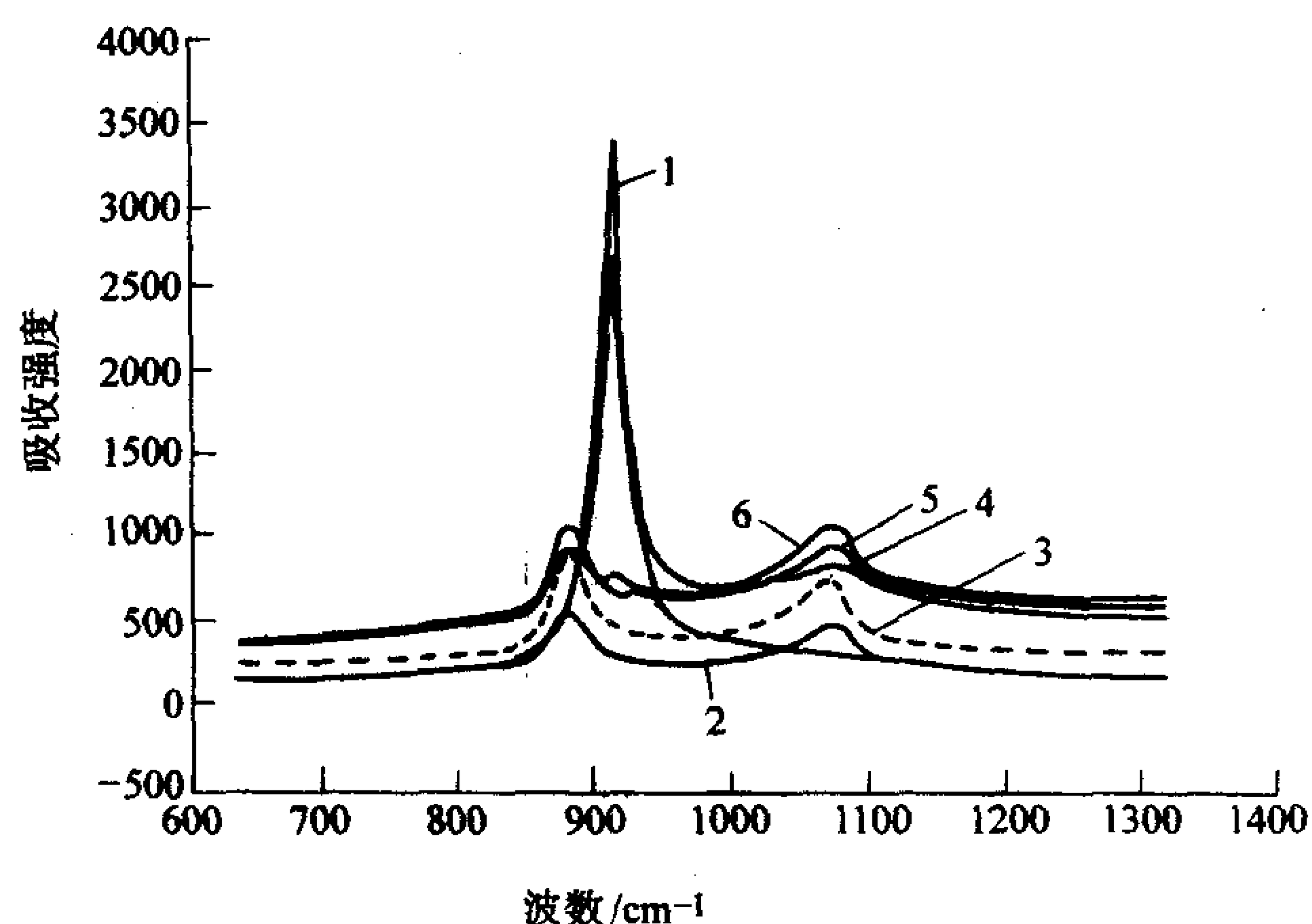


图 6.3-11　KDP 晶体生长实时观察拉曼谱

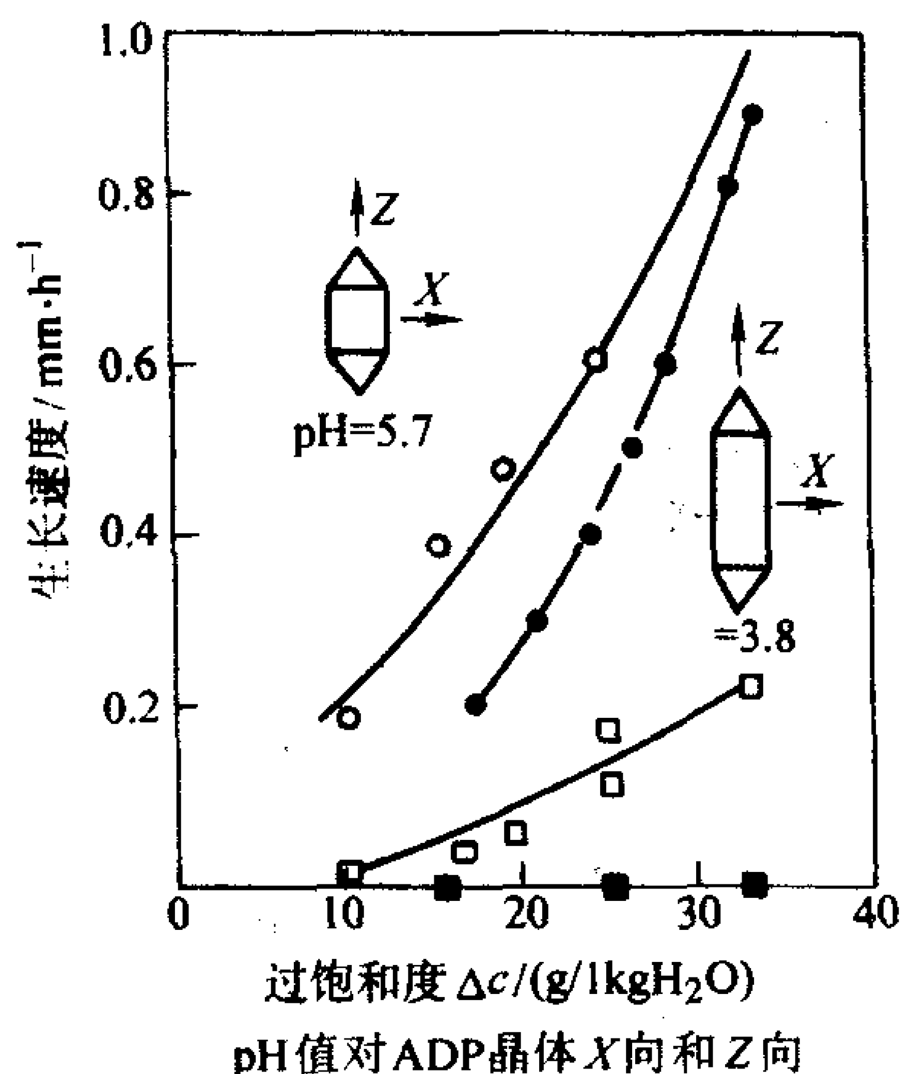


图 6.3-12 生长速度与过饱和度的关系曲线

○为 pH = 5.2 时，Z 向生长速度；□为 pH = 5.2 时，X 向生长速度；●为 pH = 3.8 时，Z 向生长速度；■为 pH = 3.8 时，X 向生长速度

体四方柱 {100} 面族生长速率加快，四方锥 {101} 面族生长速率减慢，两族晶面生长速率差异减小，晶体呈短柱状。生长基元往锥面 {001} 面族上叠合时主要是由 K^+ 联结，为离子键联结，故当生长溶液 PH 值小于 3.8 时，生长基元维度虽然小，仍可与 K^+ 联结，故该面族仍能保持一定的生长速率，晶体呈长柱状。

2 水热法生长晶体

2.1 水热法

水热法生长晶体有温差法等温法和降温法，而以水热温差法最为常用，水热温差法是在密封的高压釜内进行，将水溶液、营养料和籽晶装入釜内，通过加温使水溶液自动膨胀，产生压力。高压釜上部为低温区（生长区），下部为高温原料溶解区，在生长区和溶解区之间放置一块挡板，造成生长区与溶解区之间的温差，见图 6.3-13。水热温差法是适用一些熔点高、难于溶解在各种溶剂或溶解后易分解而且不再结晶的材料，也适用于熔体蒸气压大，凝固后在高温下易升华或者只能得到非晶态的材料，还有一些具有多型性的相变材料。水热法的主要特点：①生长温度低；②生长温度

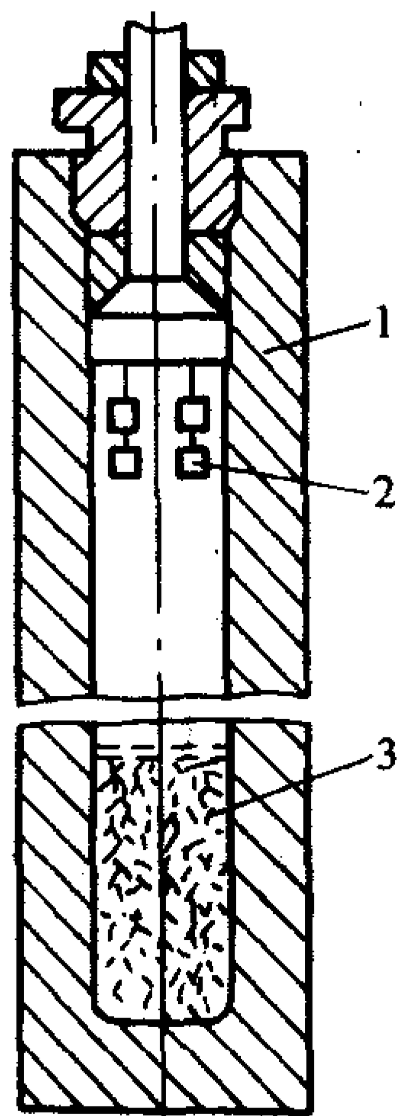


图 6.3-13 水热法生长晶体的装置

1—釜体；2—籽晶；3—培养体

恒定；③属于稀薄相生长，溶液黏度低，可以通过压力和气氛对生长体系进行调控。用水热法合成的晶体有数百种之多，对有实用价值的功能晶体进行研究的有人工水晶、氧化锌（ZnO）、磷酸铝（$AlPO_4$）、磷酸镓（$GaPO_4$）、磷酸钛氧钾（$KTiOPO_4$）、金红石（TiO_2）、冰洲石等。人工水晶的研究已进入工业化生产阶段，随着新技术的发展，水热法又拓宽到外延膜的生长领域，用水热法制备纳米材料已经成为材料科学中的一个热点，也是是研究晶体生长机理的一个理想的便捷方法。因为在水热条件下，晶体是在非受迫的条件下进行生长，晶体的生长习性可以得到充分的显露，温度、压力、溶剂和液体流动以及温度梯度等因素对晶体各个面族生长速率的影响，可以在晶体形态的变化上得到明显的体现。水热法生长晶体可以实现人工调控，能够使晶体的生长习性得到淋漓尽致的显露，其结晶形态和表面形貌可以直观地显示出晶体生长基元往各个面族上叠合时遗留下来的轨迹。

2.2 高温高压下水溶液热力学特性

1）高压釜内压力是高压釜内溶液（水）受温度影响体积膨胀形成的，水的临界温度为 374℃，临界压力为 217atm，临界密度为 0.32 g/mL，在充填度低于 32% 时，随着温度的升高，气液相界面有所上升，当温度继续上升时，液相界面反而会下降，一直升至临界温度，液相完全消失。如果高压釜充填度高于 32% 时，气液相界面会随着温度的升高而升高，直至高压釜内完全被液相所充满，见图 6.3-14。从图中可以看出，高压釜内气液相界面高度不仅与充填度有关，而且与生长温度的高低密切相关。

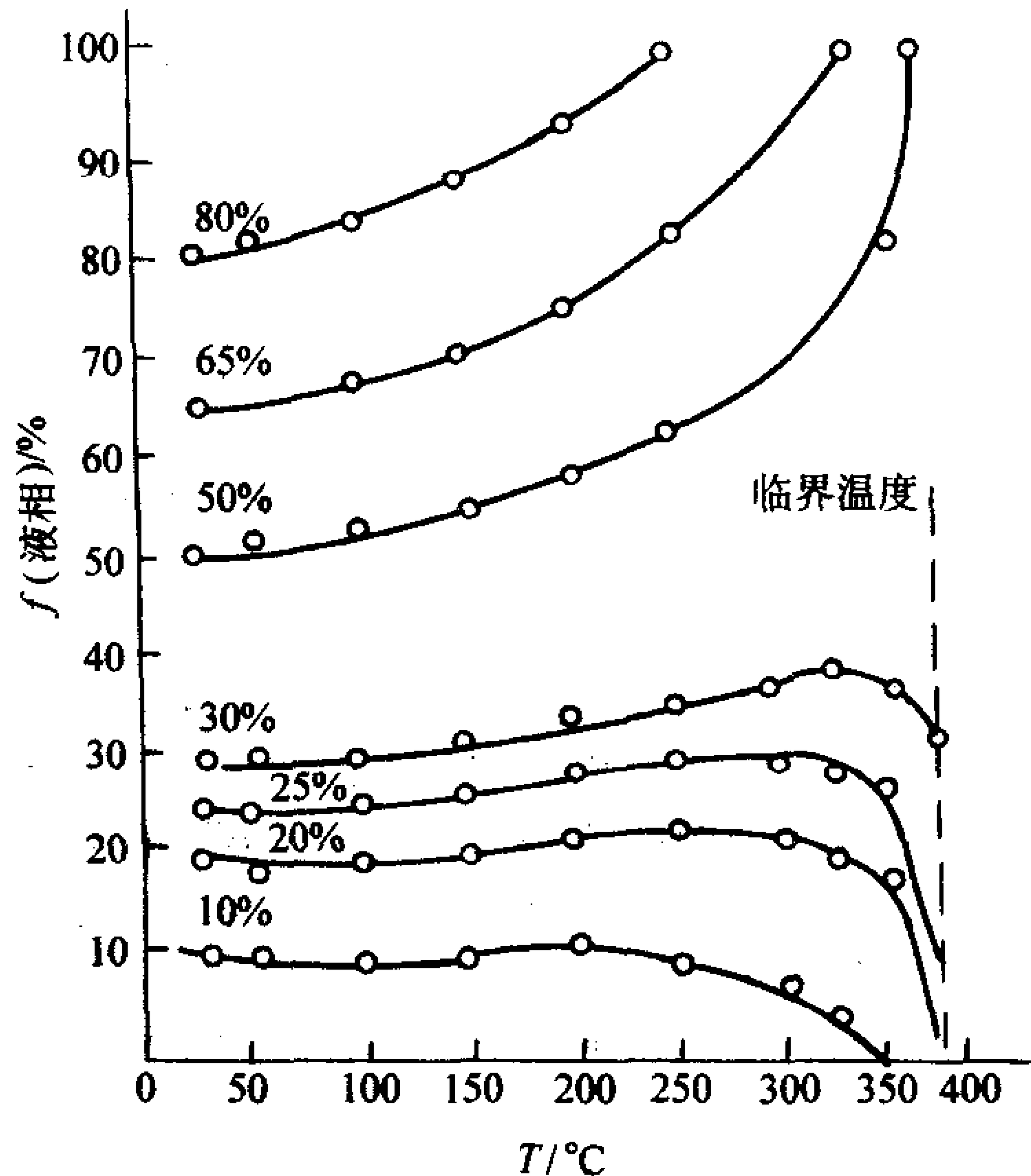


图 6.3-14 水在一定的初始填充度下，液相填充度 f 与温度的关系

2）温度与压力 G. E. Kennedy 曾做过实验，高压釜的充填度与温度和压力密切相关，见图 6.3-15，在一定的充填度下，随着温度的升高，压力增大，增大的斜率随着充填度的降低，斜率相应变小。

3）温度、压力与溶解度 温度、压力对溶质的溶解影响明显，G. E. Kennedy 对于石英的溶解度进行了实验，从中得了 *p-S-T* 关系曲线，见图 6.3-16 和表 6.3-2。从图和表中明显看出，石英的溶解度与温度、压力间的关系。

4）温度、压力与物相 在体系中随着温度的升高形成三水铝 Al（OH）₃-勃姆矿 AlO（OH）-水硬铝石 AlOOH-刚玉（α-Al_2O_3），见图 6.3-17。

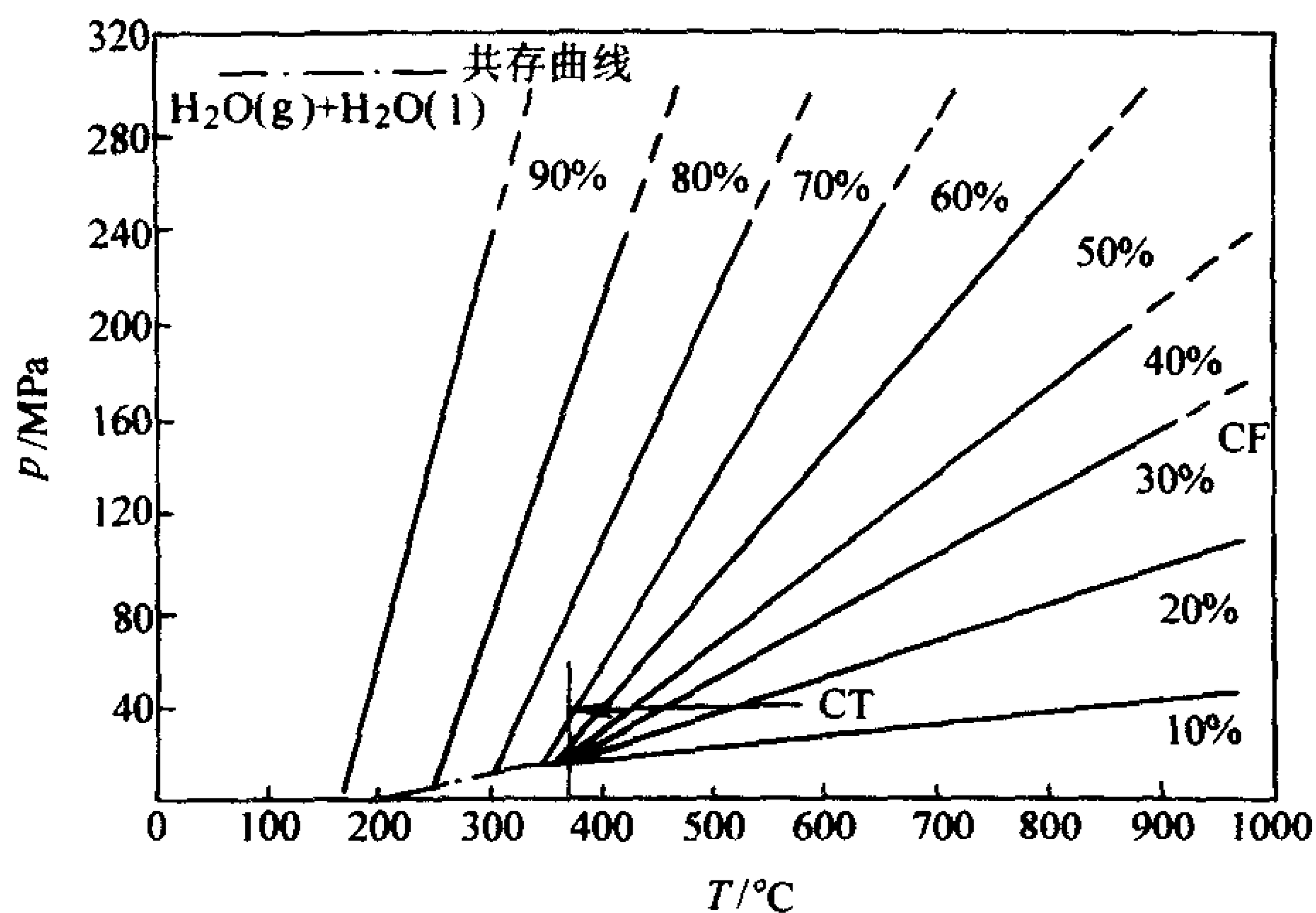


图 6.3-15 水在一定的填充度下，温度与压力之间的关系

5）温度与晶体形态 水晶（SiO_2）在不同的温度条件下晶体的结晶形态是不同的，随着温度的升高，晶体沿 C 轴方向的生长速率减慢，晶体由长柱状变到柱状直至短柱状，见图 6.3-18。

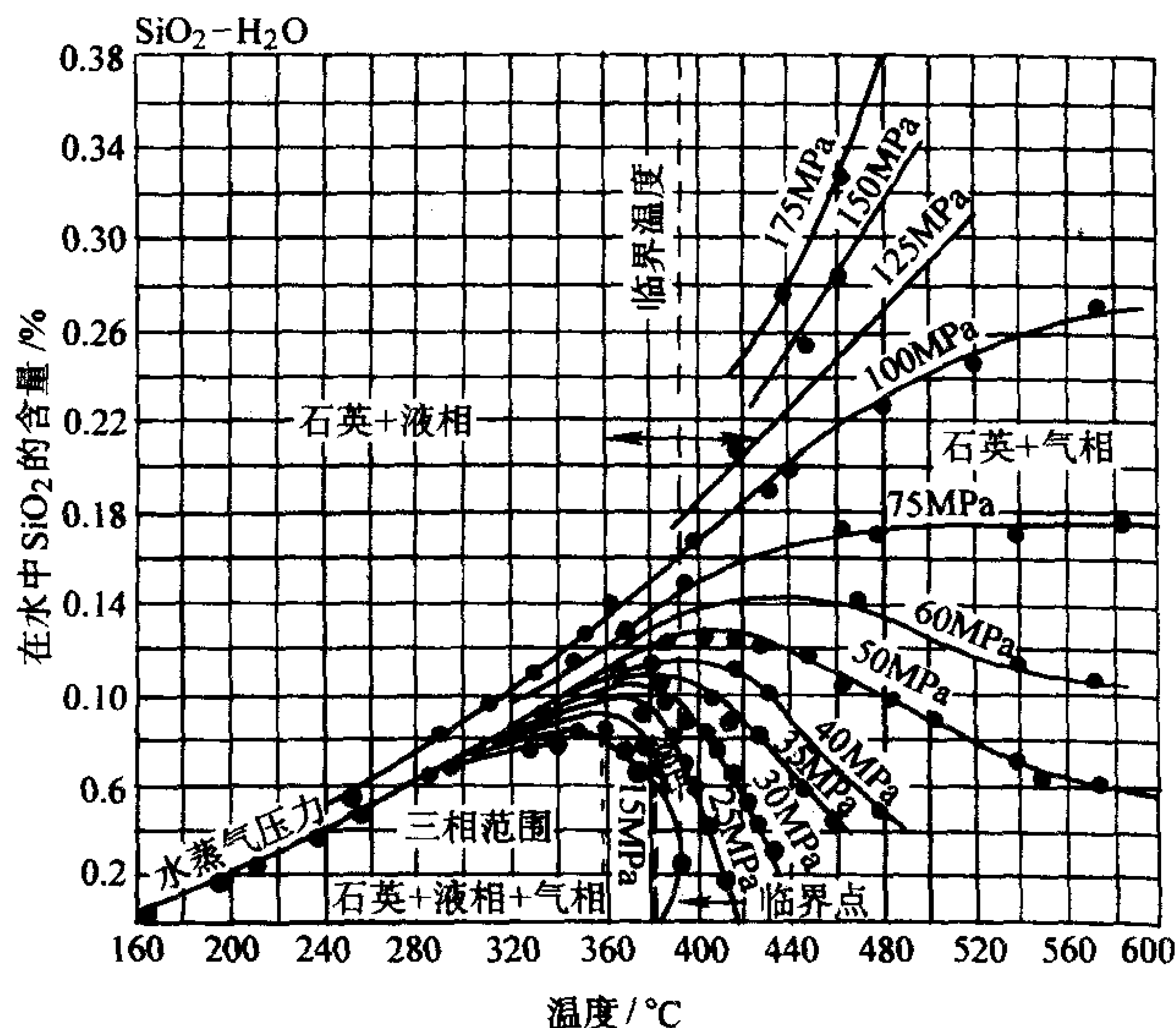


图 6.3-16 石英在水中的溶解度与温度压力的关系

表 6.3-2 石英在两相区的溶解度

蒸气压力 /MPa	温度 /℃	时间 /h	溶解度（质量分数）/%	备注	蒸气压力 /MPa	温度 /℃	时间 /h	溶解度（质量分数）/%	备注
15	325	20	0.077	最高	75	335	20	0.123	
20	320	18	0.080	最高	75	378	52	0.144	
20	333	21	0.080	最高	75	359	18	0.167	最高
20	350	18	0.080	最高	1 00	333	35	0.119	
25	358	14	0.087	最高	1 00	350	23	0.135	
30	355	4	0.097	最高	1 00	542	7	0.250	最高
30	360	12	0.097	最高	1 25	394	42	0.189	
30	360	19	0.104	最高	1 25	610	22	0.456	最高
40	361	60	0.107	最高	1 50	427	26	0.24	
50	368	16	0.118		1 50	429	30	0.271	
50	395	22	0.119	最高	1 50	442	20	0.277	最高
60	401	39	0.138	最高	1 75	413	23	0.255	
75	330	27	0.104		1 75	435	22	0.306	最高

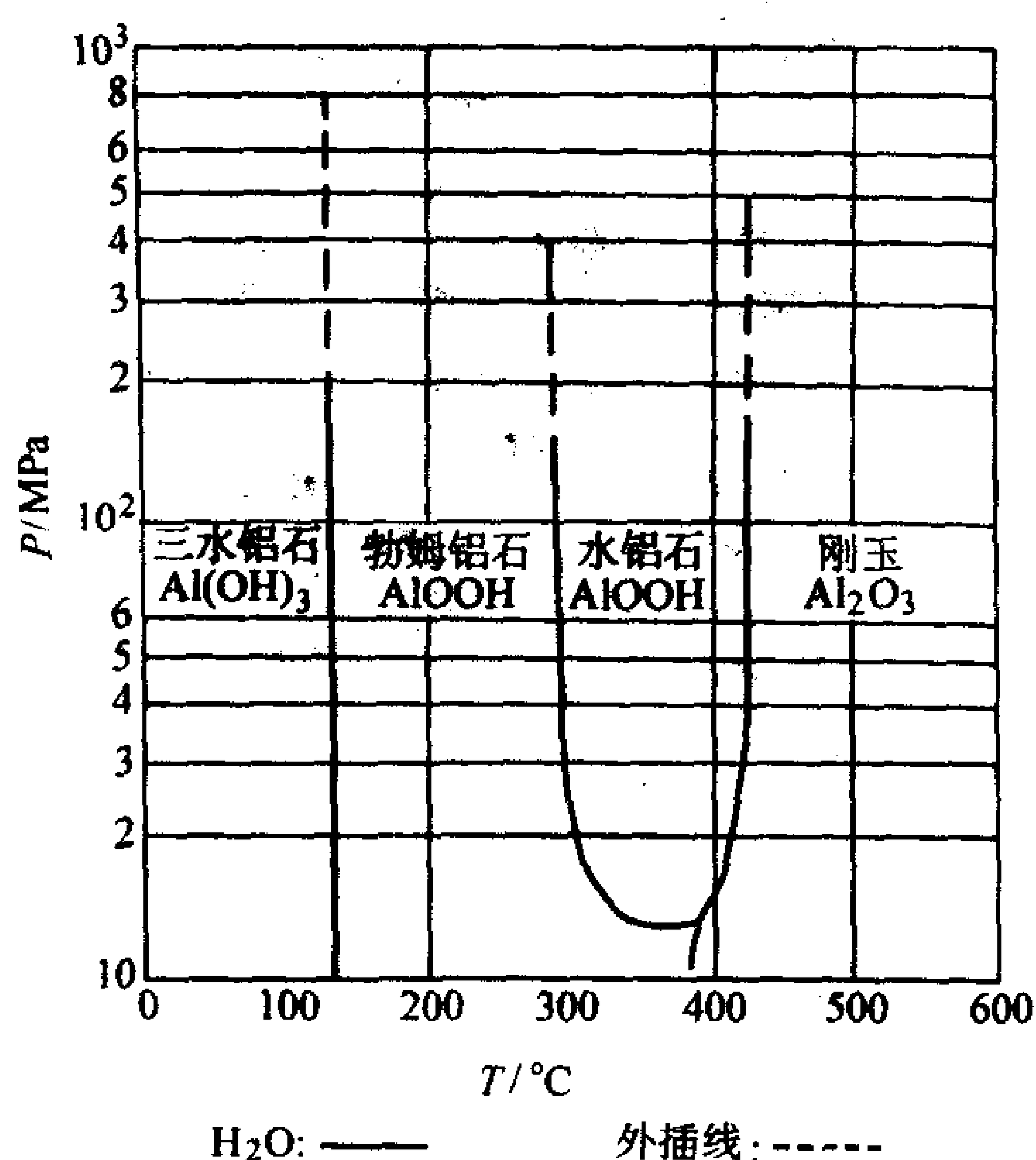


图 6.3-17 $Al_2O_3-H_2O$ 相图（在 Na_2CO_3 溶液中）

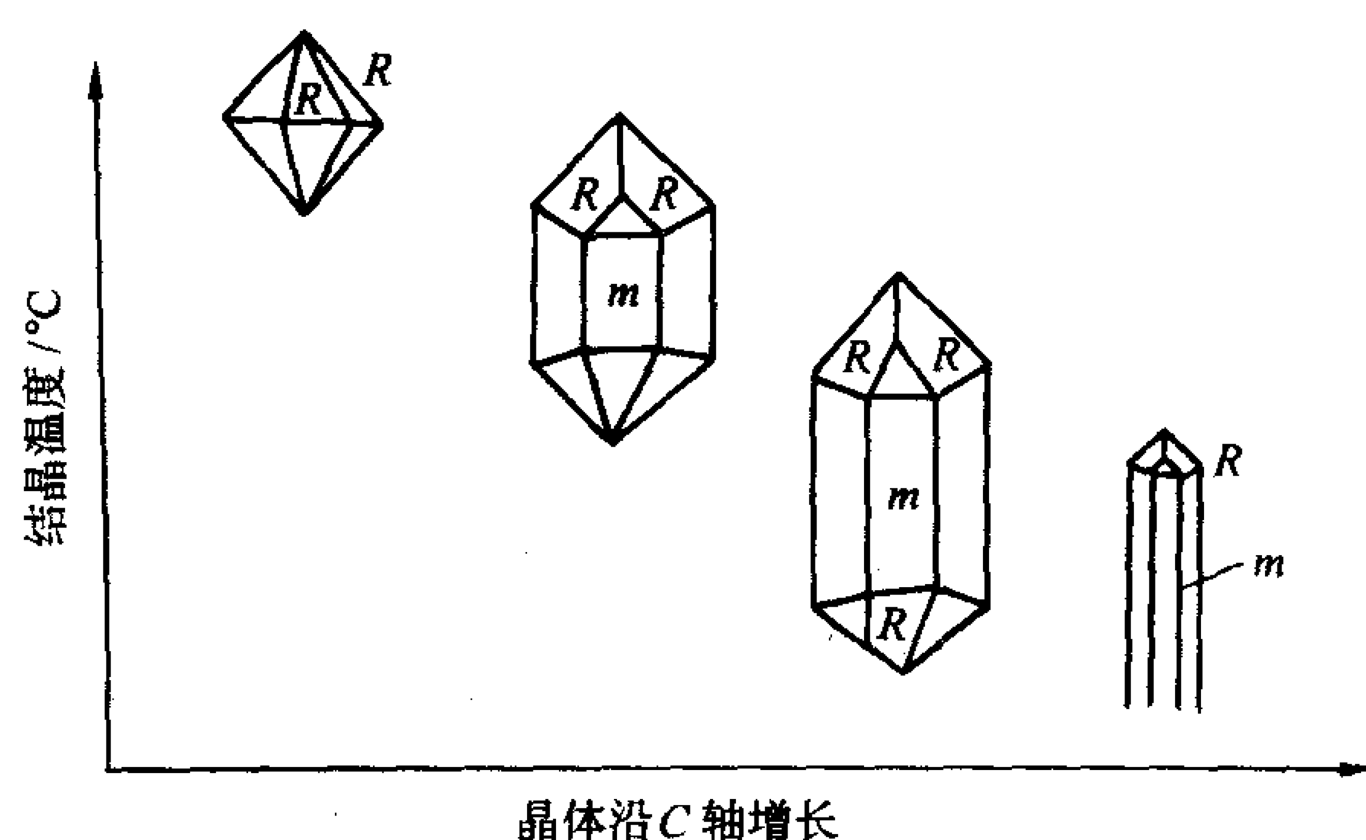


图 6.3-18 水晶结晶形态与温度的关系

2.3 水热生长晶体动力学

晶体生长动力学是晶体结构和晶体生长物理化学条件综合作用的结果，因为在不同的生长条件下，生长基元的结构和维度是各不相同的。由于晶体结构上的各向异性，生长基元往晶体各个面族上的叠合速率也就因之而异，由于对晶体

生长机理认识不足，所以通常只限于描述晶体各个面族生长速率的差异与温度、压力和浓度之间的关系，尚未能深入讨论这种关系的本质问题。由于对生长基元至今尚未得到统一的认识，所以在讨论生长机理时也只能停滞在一些实验现象的描述上，如温度、压力和溶剂对晶体各个面族生长速率和结晶形态的影响等，至于究竟为什么会有影响，则牵涉到晶体的生长机理问题。必须从生长基元入手，才能对不同物理化学条件下，由于生长基元的结构形式和维度的不同，使生长基元往各族晶面上叠合速率不同来解析各族晶面上的动力学上差异（详见2.6节负离子配位多面体生长基元模型及其应用）。

1）晶体生长的各向异性　水晶属于三方晶系，各个面族的生长速率有着明显的差异，见图6.3-19，从图中可以看出，各个面族生长速率差异明显，值得注意的是 $+x$ $[\bar{1}\,\bar{1}20]$ 面族的生长速率比 $-x$ $\{11\bar{2}0\}$ 面族的生长速率明显为快，这是因为水晶生长基元是 $[Si-O_4]^{4-}$ 四面体，故很容易往 $+x$ $[\bar{1}\,\bar{1}20]$ 极面叠合的缘故。

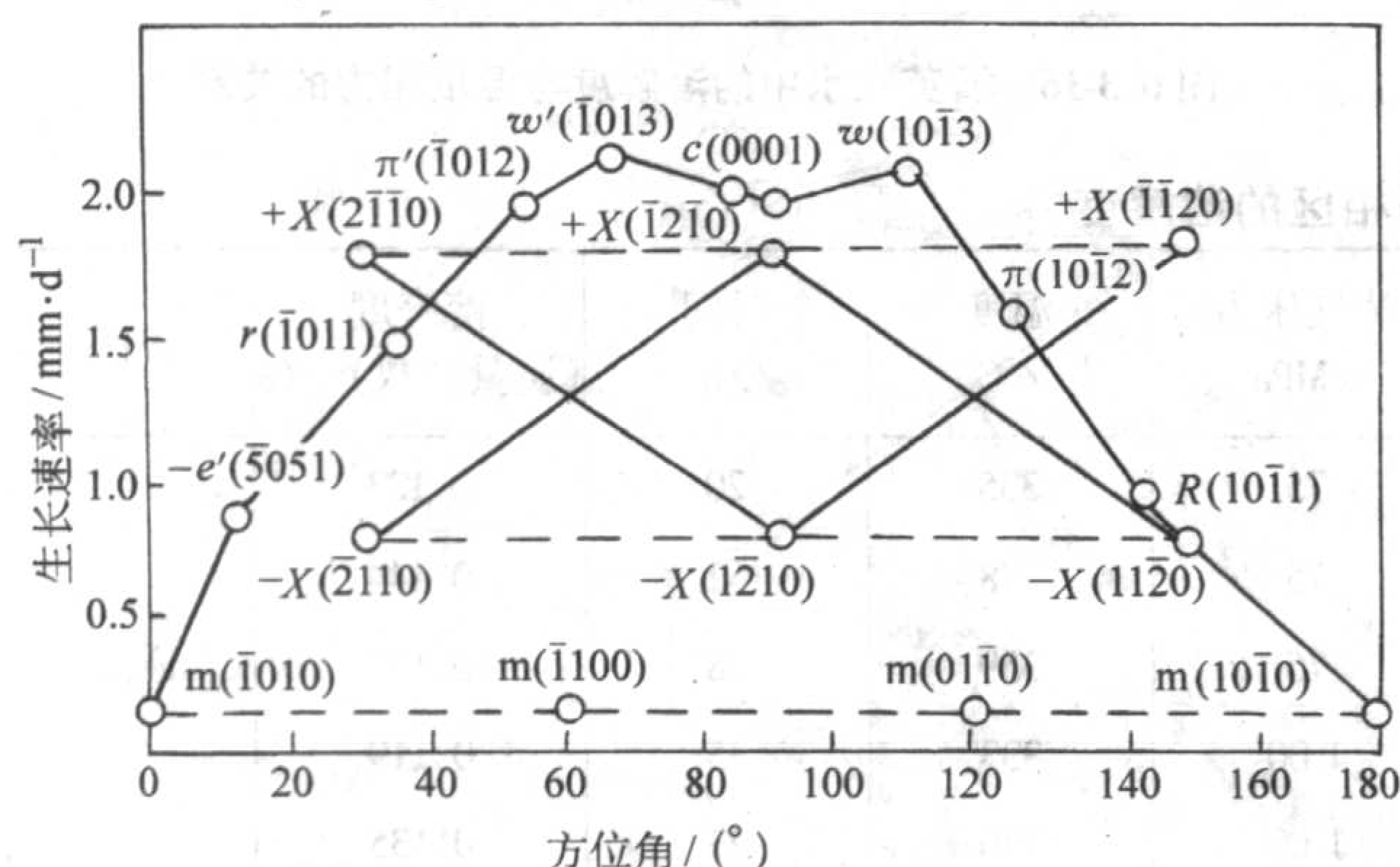


图6.3-19　各族晶面的生长速率
其生长条件：NaOH：0.7 mol/L，KOH：0.54 mol/L；充填度：85%；T：360℃，ΔT：30℃

2）溶剂　水晶以［0001］为籽晶，在 Na_2CO_3 和 NaOH 溶剂中生长，生长速率呈现明显的各向异性，见图6.3-20。

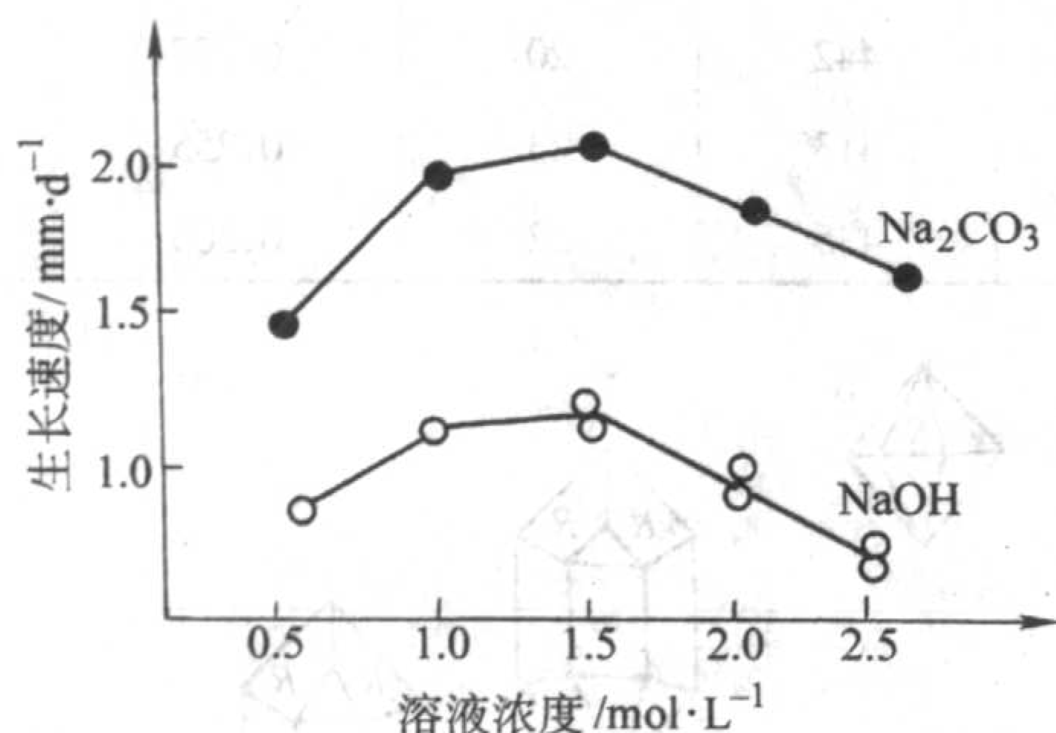


图6.3-20　Na_2CO_3，NaOH 溶液浓度与生长速率的比较
（温度：350℃；压力：1 800标准大气压或 1 800×101.325 kPa；温差：20℃）

3）温差　人工水晶生长实验中，温差对生长速率的影响是非常明显的，见图6.3-21，这是因为温度梯度大，溶液过饱和度高，生长基元维度大，在（0001）面上叠合比（$10\bar{1}1$）面上叠合稳定造成的。

4）温度与压力　采用（0001）面取向的籽晶，在一定压力条件下，随着温度、压力的增大，晶体的生长速率呈直线上升，见图6.3-22。这是因为温度和压力的升高，有利大维度四面体结构集聚体增多，使得（0001）面上叠合速率快造成的。

5）液流方向对生长的影响　高压釜内溶液流动对水晶

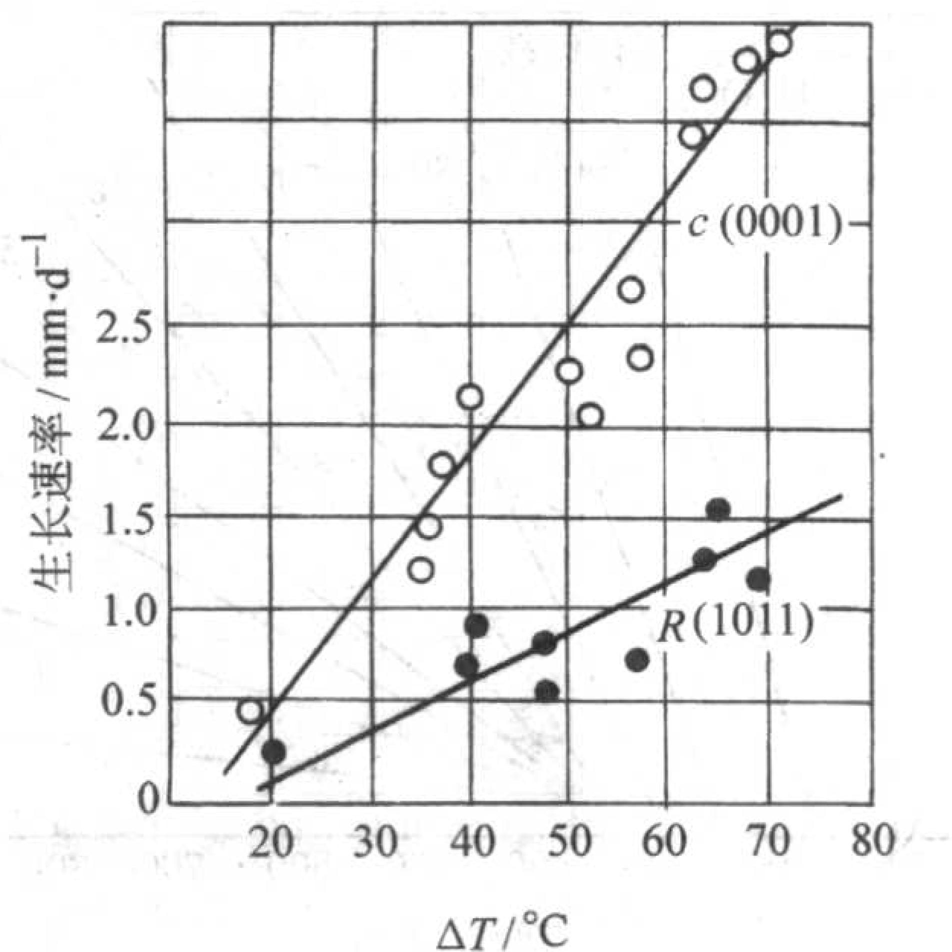


图6.3-21　温差与生长速率

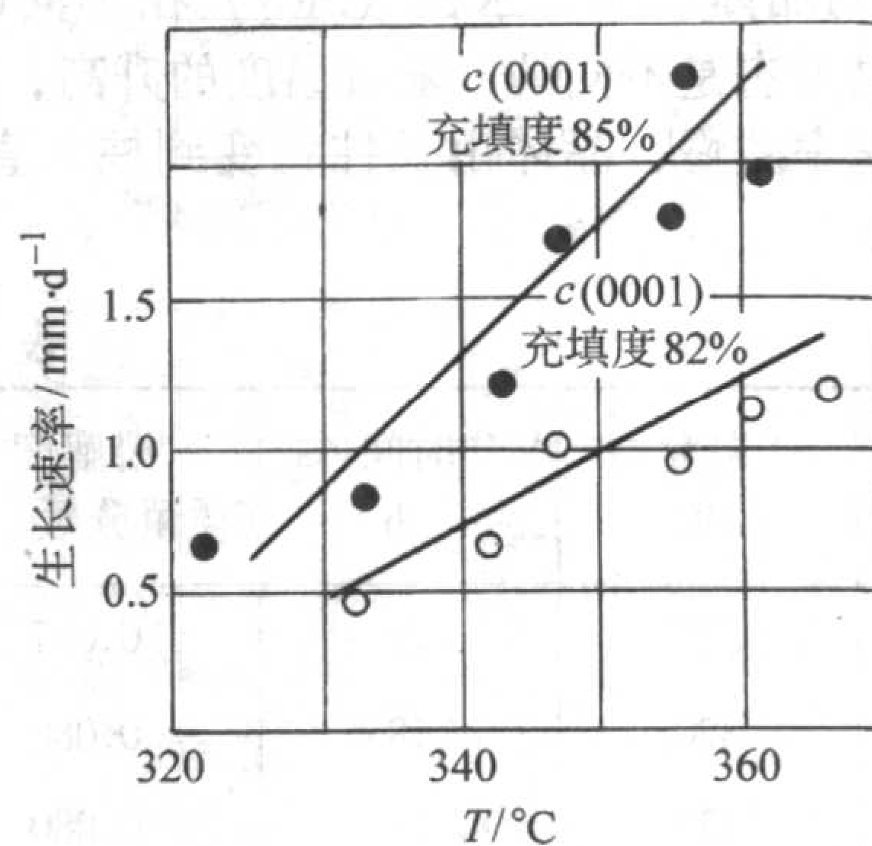


图6.3-22　结晶温度对生长速率的影响

各个面族的生长速率有明显的影响，用一个球形水晶做籽晶，当 C 轴与液流方向平行时，对向液流的大、小菱面（$R·r$）生长速率差异明显。背向液流时，大小菱面（$R·r$）的生长速率相近，见图6.3-23。用柱状水晶做籽晶时，当 C 轴与液流方向垂直，对向液流方向则 R 面发育很大（生长速率慢），而 r 面生长速率快，显露得很小，见图6.3-24。当柱面 m $\{10\bar{1}0\}$ 对向液流进，沿 Z 向生长速率慢，背向液流时沿 Z 向生长速率快，见图6.3-25。

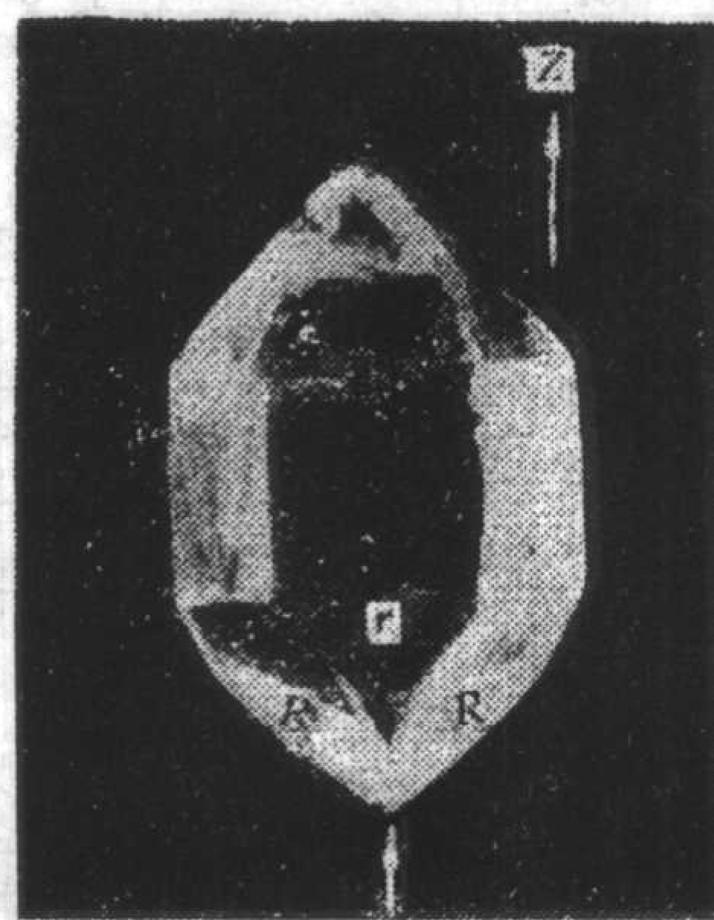


图6.3-23　圆球状籽晶生长后的外形（Z 轴方向与液流平行）

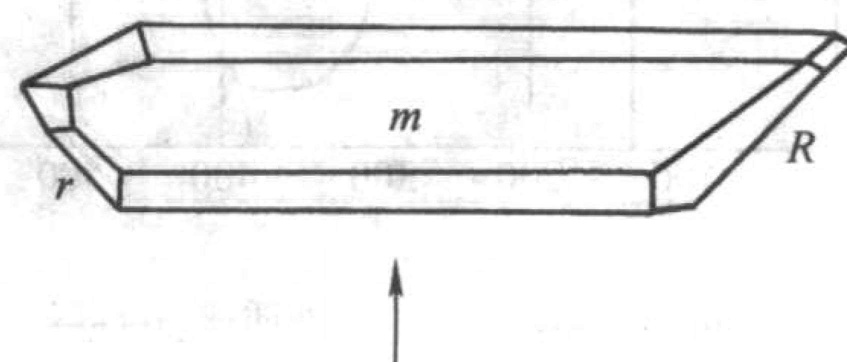


图6.3-24　液流对向柱面，R 面的发育

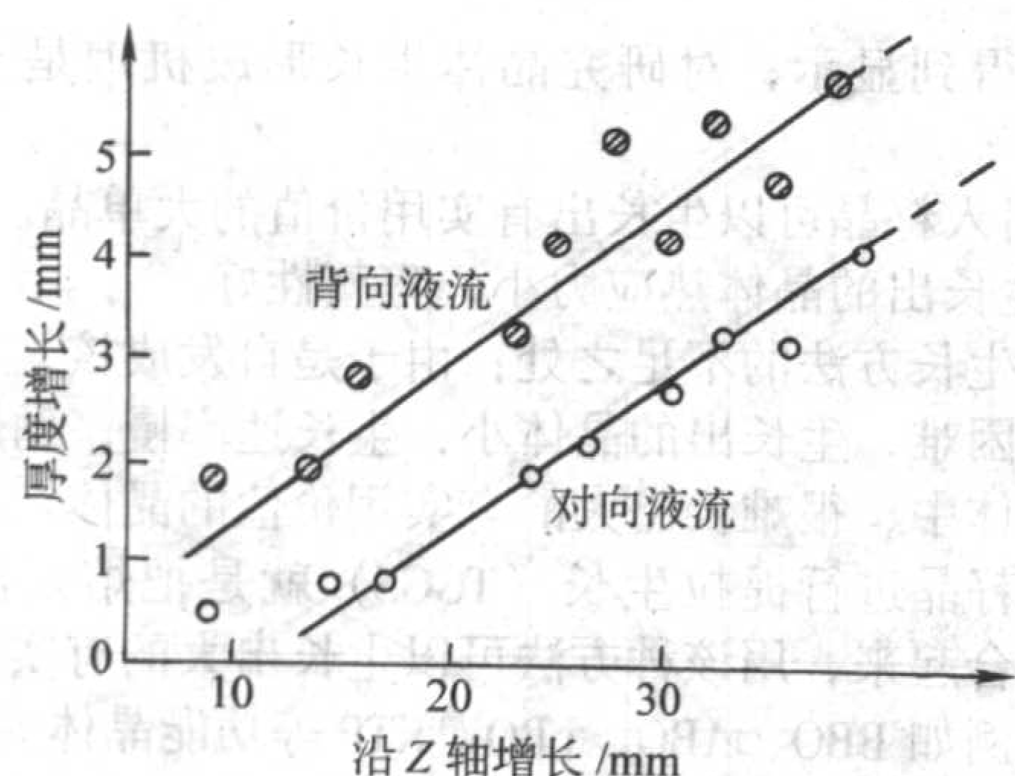


图 6.3-25　柱面（*m*）对着液流与背着液流的生长速率

2.4　水热法生长晶体缺陷

影响缺陷形成的因素较多，首先是晶体的籽晶取向和质量，另外，生长的温度、压力和溶剂等对生长速率的影响也是十分明显的。水热条件下晶体生长是在非受迫情形下进行的，晶体缺陷的形成与晶体生长习性密切相关。晶体中的缺陷记录了晶体生长过程的历史，研究晶体缺陷的形成对理解晶体生长机理是会有启迪的，晶体缺陷记录了晶体生长过程中物理、化学条件的变化。在人工水晶 *y* 棒晶体生长中，$+x$ $\{11\bar{2}0\}$ 比 $-x$ $\{11\bar{2}\}$ 面族的生长速率快3～4倍，但是 $+x$ $\{\bar{1}\,\bar{1}20\}$ 面族晶体缺陷比 $-x$ $\{11\bar{2}0\}$ 面族明显减少，见图6.3-26。生长速率快的面族比生长速率慢的面族缺陷少，了解它的形成机理对这个问题就会迎刃而解了。根据负离子配位多面体生长基元理论模型，水晶的生长基元为 $[Si-O_4]^{4-}$ 四面体或由四面体互相联结成五联分子 $Si_5O_4(OH)_{12}$ 等，从图6.3-26中可以看出，*y* 棒晶体 $+x$ $\{\bar{1}\,\bar{1}20\}$ 面缺陷与 *Y* 轴平行，$-x$ $\{\bar{1}\,\bar{1}20\}$ 面缺陷与 *X* 轴交叉。$-X$ 区阳离子 Na·Al 比 $+X$ 区明显增多，OH^- 在 $+X$ 区比 $-X$ 区多。表明在水晶生长过程中极轴 *X* 对生长是起促进作用的。结合

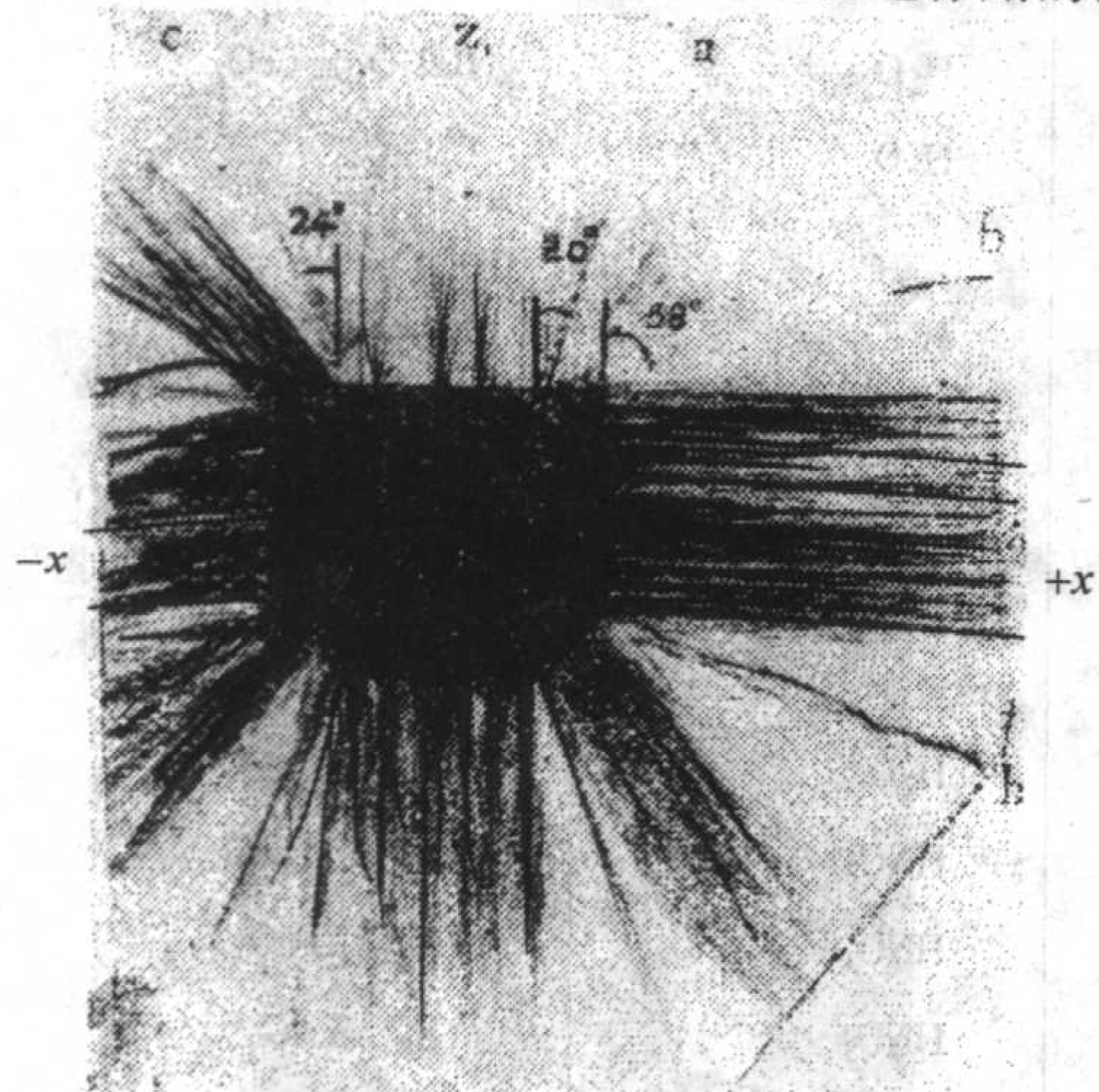


图 6.3-26　*y* 棒晶体 X 射线形貌

负离子配位多面体生长基元以五联分子为生长基元就可以解释 $+x$ 区缺陷线与 *X* 轴平行的原因，见图6.3-27，图中黑、白点代表一个四面体，因为四面体容易被子正极面（*x*）吸附，所以 $+x$ $\{\bar{1}\,\bar{1}20\}$ 面族生长速率快，由于生长速率快，溶液中的 OH^- 和基元表面上的 OH^- 就很容易包裹在晶体中，沿 *X* 轴分布，与该方向的缺陷方位吻合一致。负极面的交叉和平行状缺陷线是沿着三方偏方面体面和轴向分布的，由于该区阳离子杂质多，对缺陷的形成起了促进作用，从晶体中缺陷和杂质的分布可以看出，在水晶的生长过程中，极轴起着重要的促进作用。同时也表明，用 $[Si-O_4]^{4-}$ 四面体生长基元可以解释正、负极面生长速率的差异和杂质的分布。

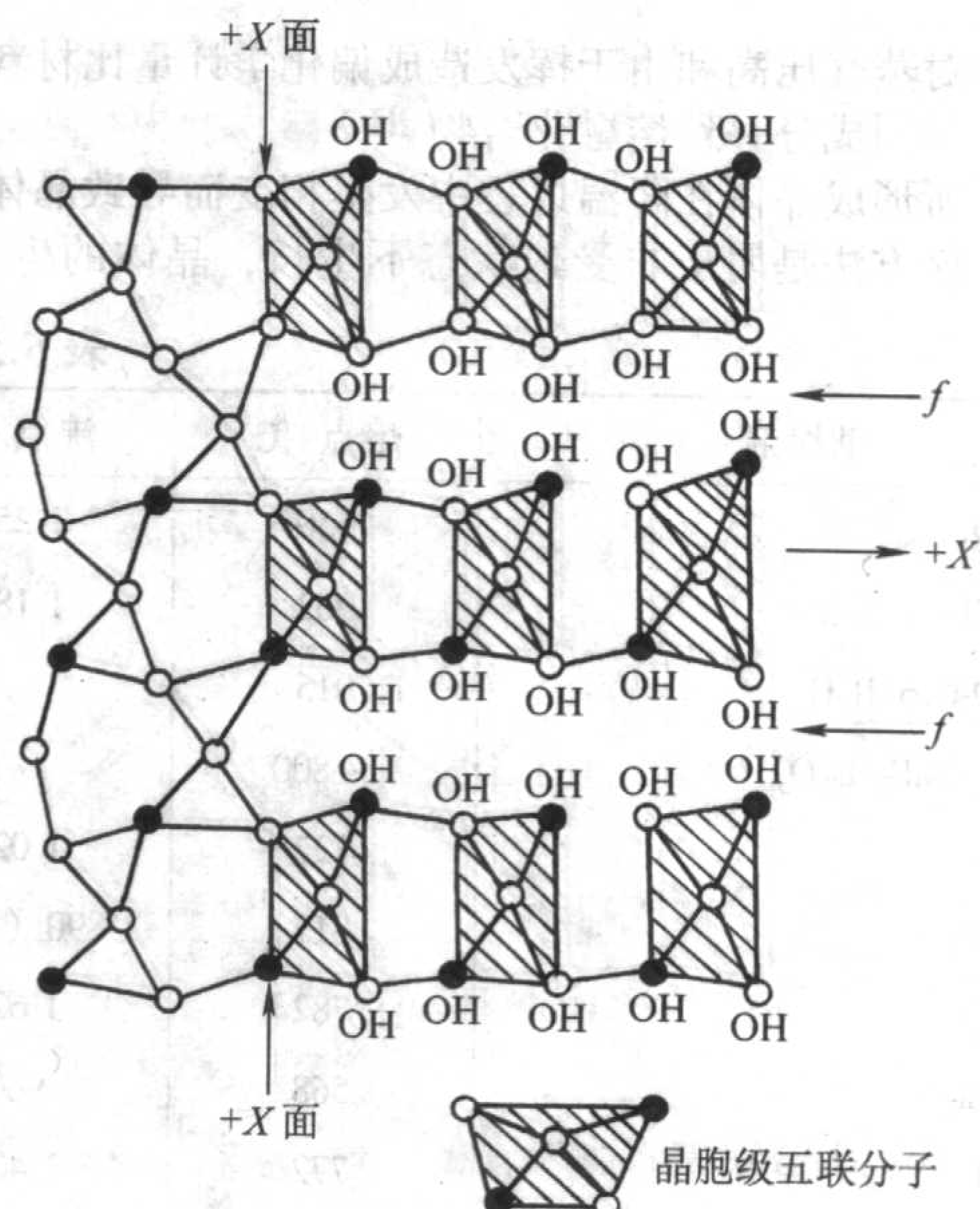


图 6.3-27　*y* 棒晶体晶胞级五联分子与 $+X$ 面上叠合形成沿 *X* 轴方向的缺陷 *f*

2.5　水热法制备纳米晶

水热法在近年来又拓宽发展到纳米晶的制备上，用水热法制备的纳米粉体，粒度小、无团聚、结晶程度好，纳米晶的线度一般在几个至几十个纳米，研究其形成机理是在分子级层次上研究晶体生长的机理。

1）晶粒生长习性　制作 $BaTiO_3$ 超细晶粒是采用 $Ti(OH)_4 \cdot nH_2O$ 胶体和 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 为前驱物，实验温度150～300℃，随着温度的升高，晶粒由不规则到规则的四边形，见图6.3-28。这是因为在不同的温度下，$[Ti-O_6]^{8-}$ 八面体相互联结成不同维度的生长基元，联结成不同形状，不同维度的生长基元，在温度较低时以链状、之状为主，随着温度的升高，生长基元相互联结成网状以至架状。

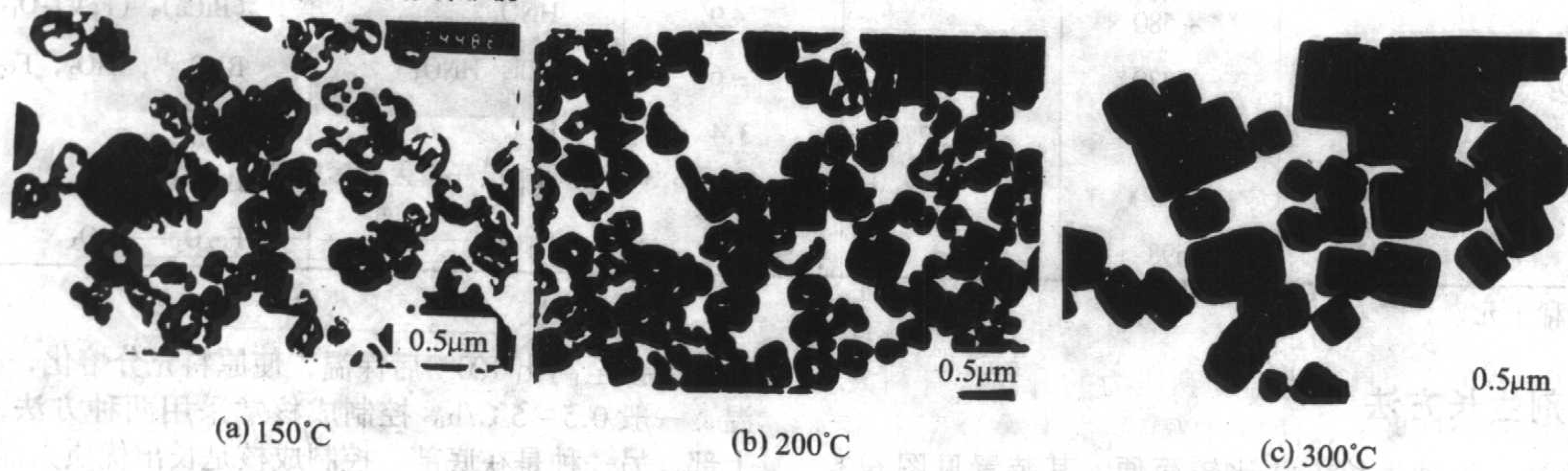


图 6.3-28　$BaTiO_3$ 晶形随温度变化

链状和之状基元，相互联结成的晶粒形状不规则，架状相互联结成四方形。

2）纳米晶极性晶粒的取向连生　因为极性纳米晶粒的线度已超过晶胞的线度，正、负极性已得到显示，晶粒之间的取向连生是屡见不鲜的。凡是具有极性结构的纳米晶粒，其正、负极面与晶体中负离子配位多面体正、负极的方向吻合一致。取向连生方向为极轴方向。

3 助熔剂法生长晶体

助熔剂法生长晶体又称为高温溶液生长晶体的方法，该法有以下特点：

1）熔点高的材料，加入助熔剂可以大幅度降低熔化温度。

2）对蒸气压高和由于挥发造成偏化学计量比材料。

3）非同成分一致熔融化合物。

4）所形成晶体在降温过程中发生相变而导致晶体开裂。

5）该方法是属于非受迫状态下生长，晶体的生长习性可以充分得到显示，对研究晶体生长形成机理是十分有益的。

6）引入籽晶可以生长出有实用价值的大单晶。

7）生长出的晶体热应力小，完整性好。

该种生长方法的不足之处：由于是自发成核，对于成核数量控制困难，生长出的晶体小，生长速率慢，助熔剂容易被杂在晶体中，很难长出大的有实用价值的晶体。

引入籽晶进行提拉生长（TGGS）就是把熔剂法与熔体提拉法结合起来，用该种方法可以生长出大的有实用价值的单晶体，例如 BBO、ABO、LBO、KTP 等功能晶体。

3.1 助熔剂的选择

助熔剂的选择是生长优质晶体的关键，首先要求有大的溶解度和适当的溶解温度系数，熔剂结构与晶体结构避免相似，以免两者相似相溶，避免熔体进入晶体形成包裹体。要求尽可能的降低熔点，防止熔剂挥发，熔剂一般为氧化物和卤化物，常用的熔剂及生长的晶体见表 6.3-3。

表 6.3-3　某些助熔剂的性质

助熔剂	熔点/℃	沸点/℃	相对密度	溶剂	生长晶体
B_2O_3	450	1 250	1.8	热水	$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$，$FeBO_3$
$BaCl_2$	962	1 189	3.9	水	$BaTiO_3$，$BaFe_{12}O_{19}$
BaO-$0.62B_2O_3$	915		~4.6	HCl，HNO_3	YIG，YAG，$NiFe_2O_4$
BaO-BaF_2-B_2O_3	~800		~4.7	HCl，HNO_3	YIG，$RFeO_3$ *
BiF_3	727	1 027	5.3	HCl，HNO_3	HfO_2
Bi_2O_3	817	1 890（分解）	8.5	HCl，碱	Fe_2O_3，$Bi_2Fe_4O_9$
$CaCl_2$	782	1 627	2.2	水	$CaFe_2O_4$
$CdCl_2$	568	960	4.05	H_2O	$CdCr_2O_4$
KCl	772	1 407	1.9	H_2O	$KNbO_3$
KF	856	1 506	2.5	H_2O	$BaTiO_3$，CeO_2
LiCl	610	1 382	2.1	H_2O	$CaCrO_4$
$LiVO_4$					绿柱石
MoO_3	795	1 155	4.7	HNO_3	$Bi_2Mo_2O_9$
$Na_2B_4O_7$	724	1 575	2.4	H_2O，酸	TiO_2，Fe_2O_3
NaCl	808	1 463	2.2	H_2O	$SrSO_4$，$BaSO_4$，BBO
NaF	995	1 704	2.2	H_2O	$BaTiO_3$
$NaVO_4$					YVO_4
$PbCl_2$	498	954	5.8	H_2O	$PbTiO_3$
PbF_2	822	1 290	8.2	HNO_3	Al_2O_3，$MgAlO_4$
PbO	886	1 472	9.5	HNO_3	YIG，$YFeO_3$
PbO-$0.2B_2O_3$	500		~5.6	HNO_3	YIG，YAG
Pb-$0.85PbF_2$	~500		~9.0	HNO_3	YIG，YAG，$RFeO_3$①
PbO-Bi_2O_3	~580		~9	HNO_3	$(BiCa)_3(FeV)_5O_{12}$
$2PbO$-V_2O_5	~720		~6	HCl，HNO_3	$RVO_4$①，TiO_2，Fe_2O_3
V_2O_5	670	2 052	3.4	HCl	$RVO_4$①
Li_2MoO_4	705		2.66	热碱，酸	$BaMoO_4$
Na_2WO_4	698		4.18	H_2O	Fe_2O_3，Al_2O_3

① R 为稀土元素。

3.2 助熔剂生长方法

1）缓冷法　该种生长方法比较简便，其装置见图 6.3-29。把原料装入坩埚放入炉膛升温，温度高于原料的熔化点几十度甚至高出 100℃后保温，使原料充分熔化，而后缓慢降温，一般 0.5～5℃/h。控制成核常采用两种方法，一种是在上部，另一种是在底部。控制成核是长出优质大晶体的关键。晶核是在低温区形成，通常是在底部通水冷却来控制成核。

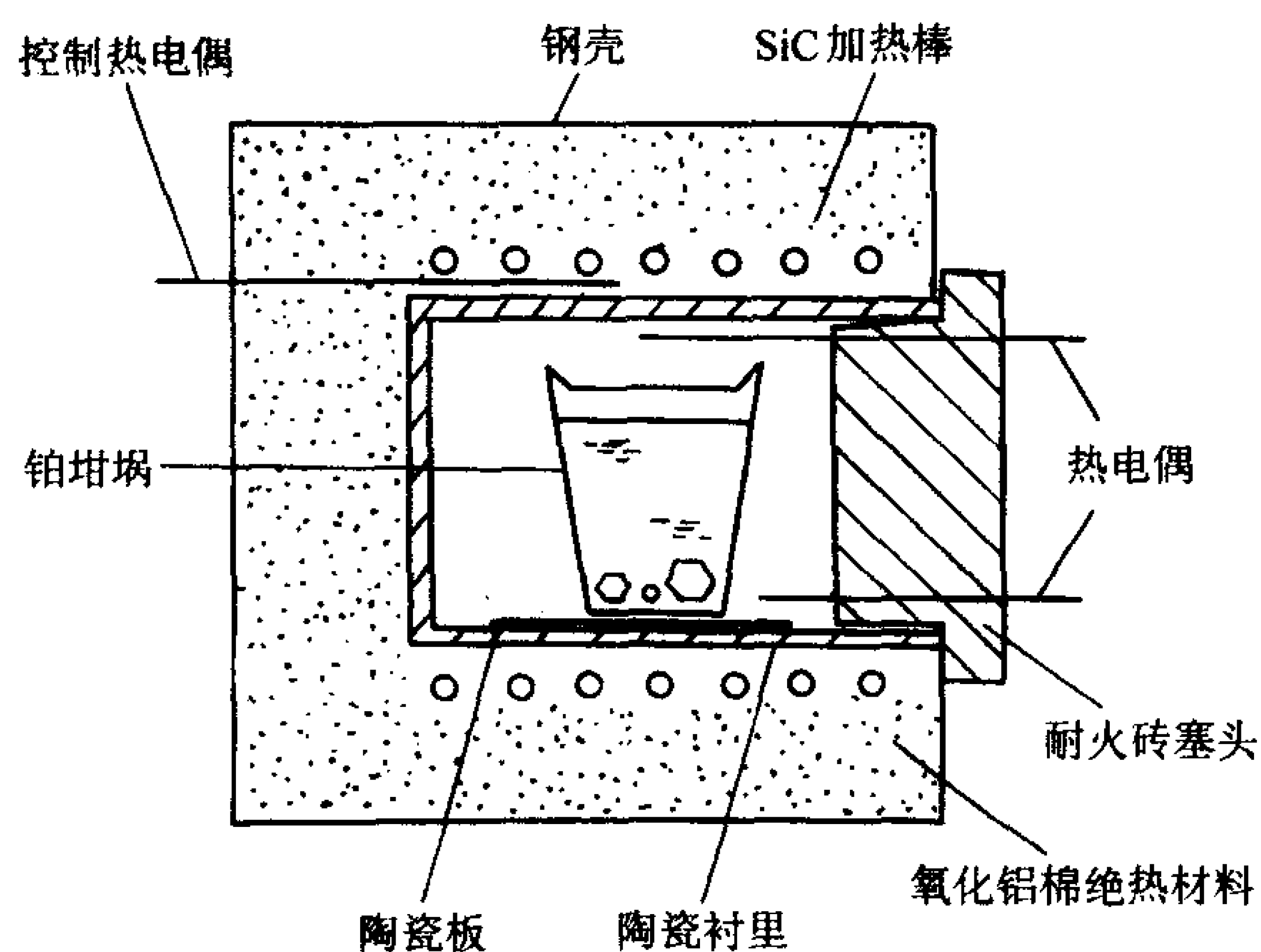
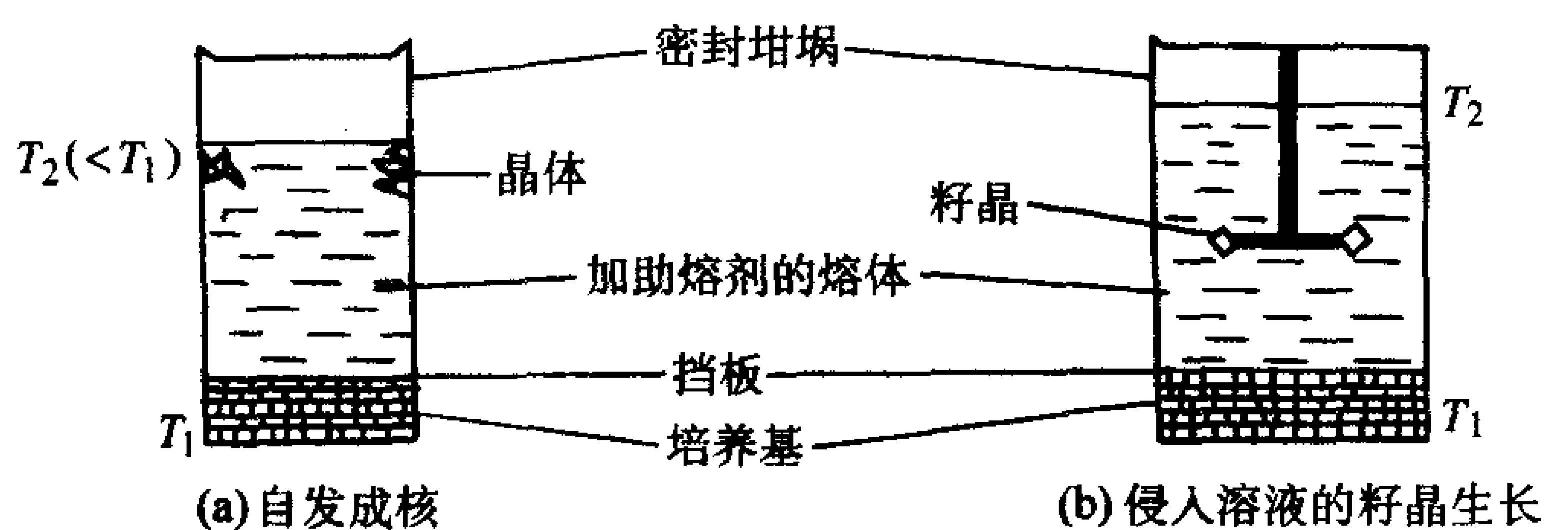


图 6.3-29　典型的缓冷法晶体生长装置

2）温差法（温梯法）　温差法是通过温度梯度促使溶液对流，把溶质由高温区带至低温区使晶体生长。利用籽晶的转动，调节转动速度进一步加速溶液的对流，其生长装置见图 6.3-30。将原料放在底部，其上放一个开孔挡板，为防止原料从此处进入生长区，另外对温度梯度的形成也有作用。该方法由于引入籽晶生长，能够有效地控制了自发成核，该种方法可以长出优质大单晶，可与提拉法相媲美，用该法生长出 BeO 和 NbO_2 大单晶。用该种方法可以通过控制温差梯度，籽晶转速和优选籽晶取向等调控晶体生长。

3）顶部籽晶法（TGGS）　该方法将熔体提拉法和高温溶液生长法有机的结合起来了，可以通过优选籽晶取向来控制晶体生长的方向，利用高温溶液输运溶质供应晶体各个面族自由发育，晶体的生长习性可以得到充分显示。它具有水热温差法和熔体提拉法的一些优点。是生长功能晶体的理想方法，其生长装置见图 6.3-31。



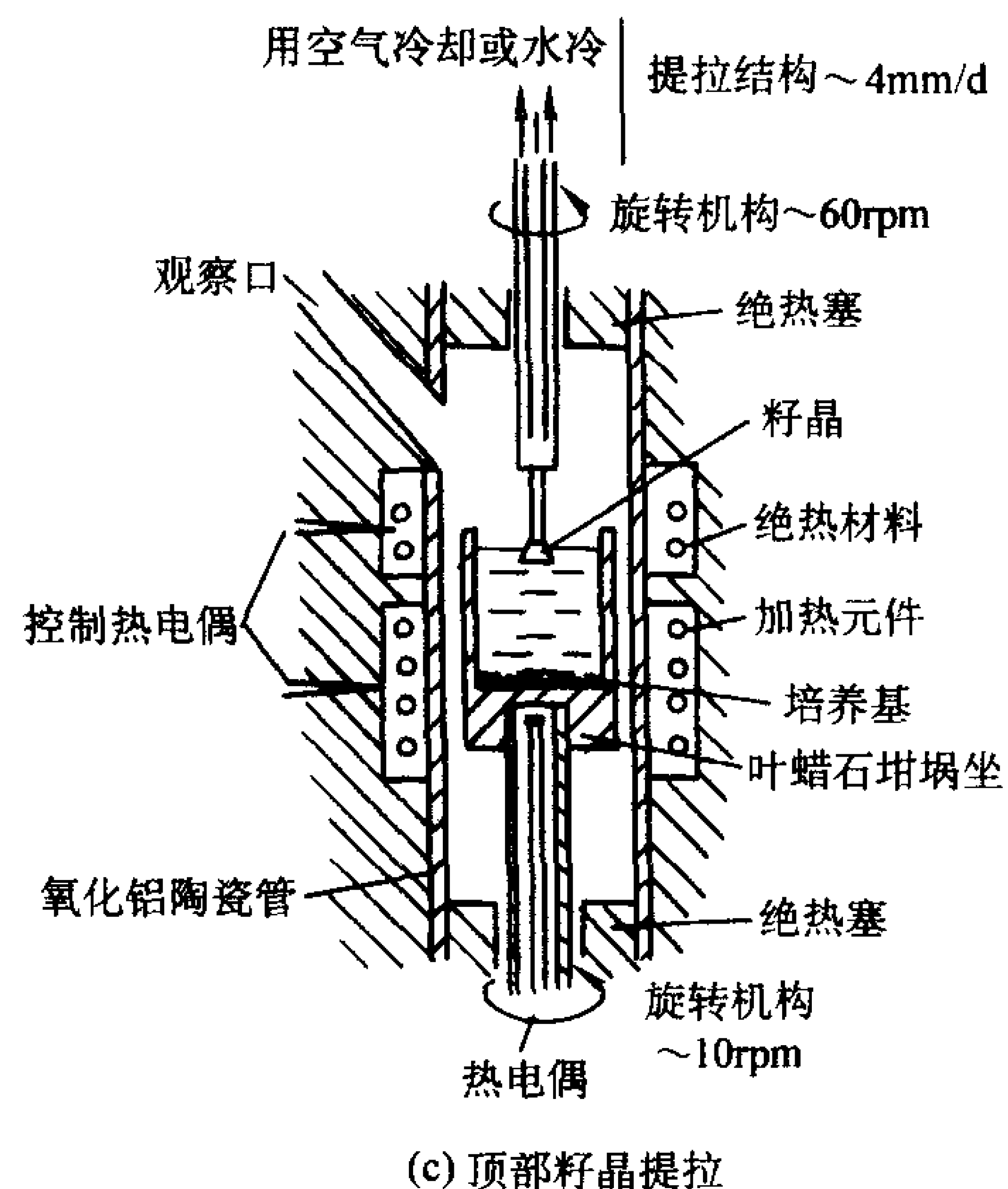


图 6.3-30　大容积温度梯度输运法

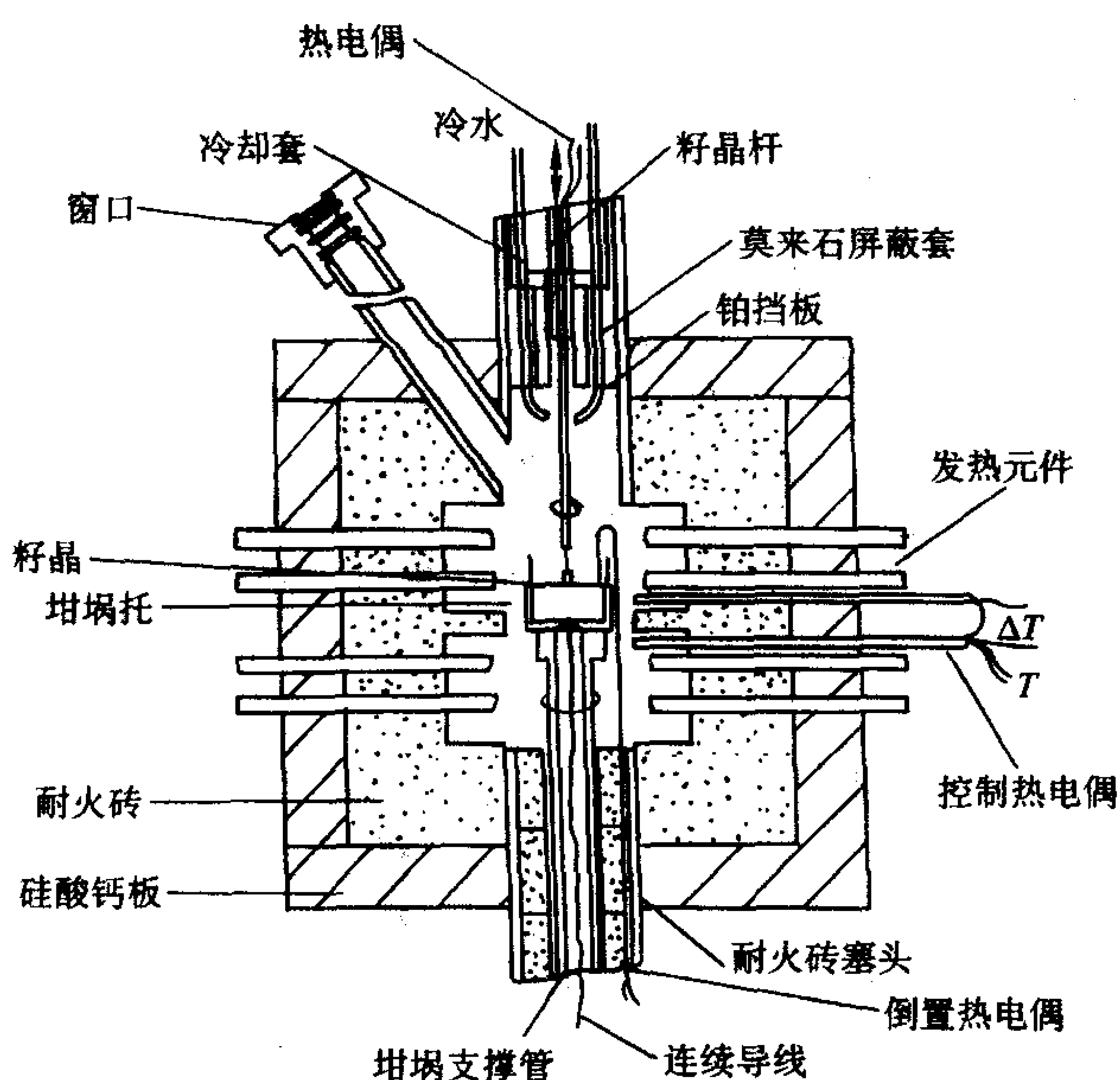


图 6.3-31　顶部籽晶溶液生长装置

4）熔剂挥发法　该方法是通过熔剂的挥发使生长溶液过饱和，晶体方能成核生长，生长装置见图 6.3-32。该方法要求助熔剂要有足够的挥发性，易挥发的物质大都带有毒性，因此要对挥发物进行冷凝回收。该方法常用于一些易相变的晶体，如 Cr_2O_3 在 1 000℃是稳定的，当温度降低后则变为 CrO_3，为了晶体保证在稳相态则经常采用温度蒸发法进行生长。由于该种生长方法控制成核比较困难，所以很难长出优质大单晶。因为成核是在溶液的表面，所以在晶体中很容易包裹熔剂，若能控制在底部成核，晶体的质量会有所改善。

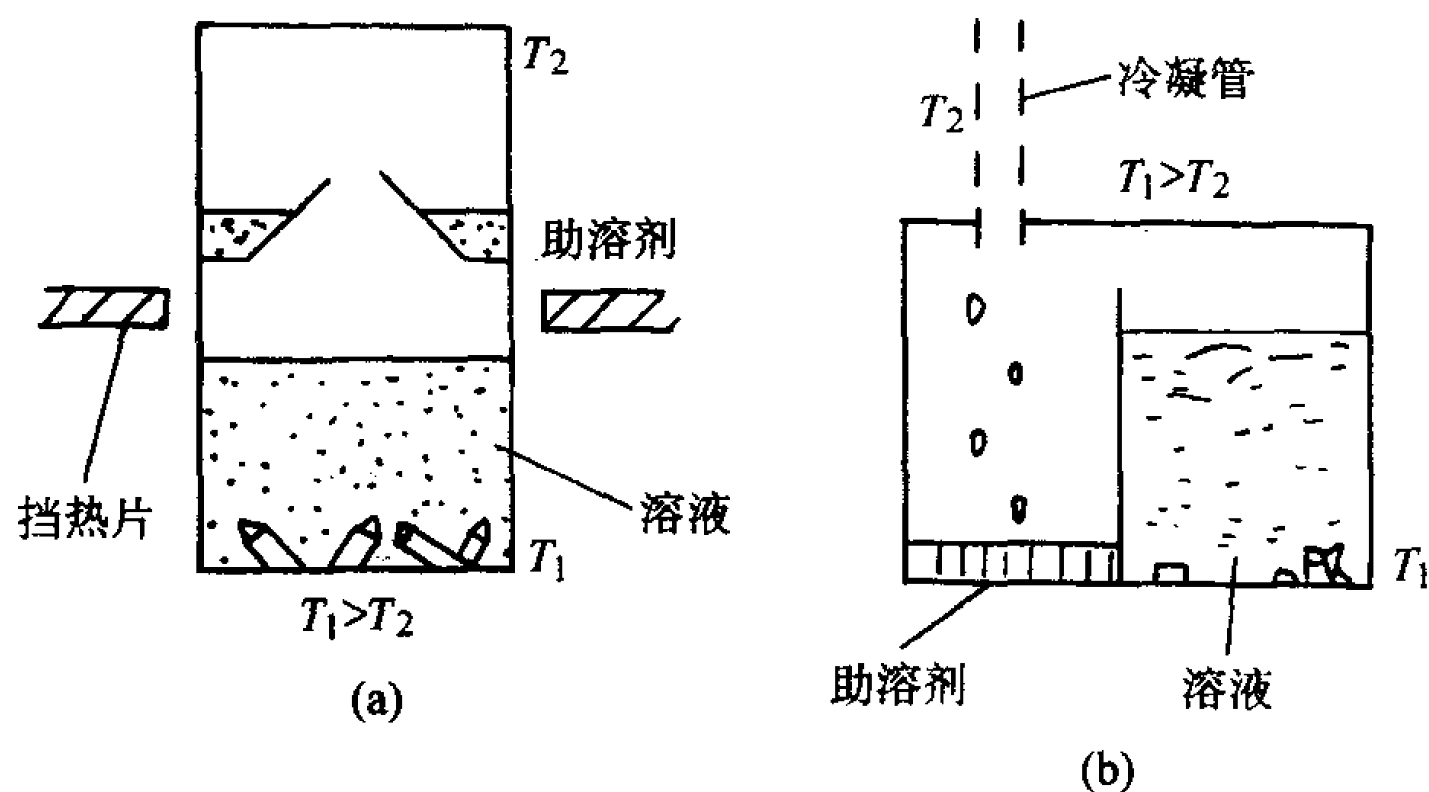


图 6.3-32　蒸发法生长晶体的助溶剂蒸气回收装置

3.3　助熔剂生长晶体的溶液结构与晶体生长习性

Vornok-yu-k. 用高温拉曼光谱（HTRS）对于生长 β－BBO 晶体时的生长溶液结构进行测定，发现生长溶液中有与晶体结构相同的 $[B-O_3]^{3-}$ 三角形和 $[B_2-O_5]^{4-}$ 双三角形及

$[B_2-O_6]^{6-}$三联环结构，这些基元往各个晶面上的叠合概率是不同的，所以形成的晶体形态各异，β-BBO晶体的结晶形态见图6.3-33。晶体各个面族的发育与不同维度生长基元往晶体各个面族上的叠合概率有关，见图6.3-34，$[B-O_3]^{3-}$三角形基元往三方柱面 m_1 和 m_2 上联结时的稳定性是不同的，与 m_1 联结时有两个自由端，与 m_2 联结时只有一个自由端，故往上联结比往 m_1 上联结时的稳定性高，生长速率快，因此三方柱 m_1 的显露面积比 m_2 小。当溶液中生长基元为六联环 $[B_3-O_6]^{3-}$ 时，往 m_1 和往 m_2 面族上叠合自由端数相同，由于生长基元维度的增大，随生长速率加快，此时 m_1 与 m_2 生长速率差异减少。$[\beta-O_3]^{3-}$三角形和六方环 $[B_3-O_6]^{3-}$ 时往六方柱面（a）上联结的稳定性都比较差，故在不同的温度下β-BBO的a面族均顽强显露。

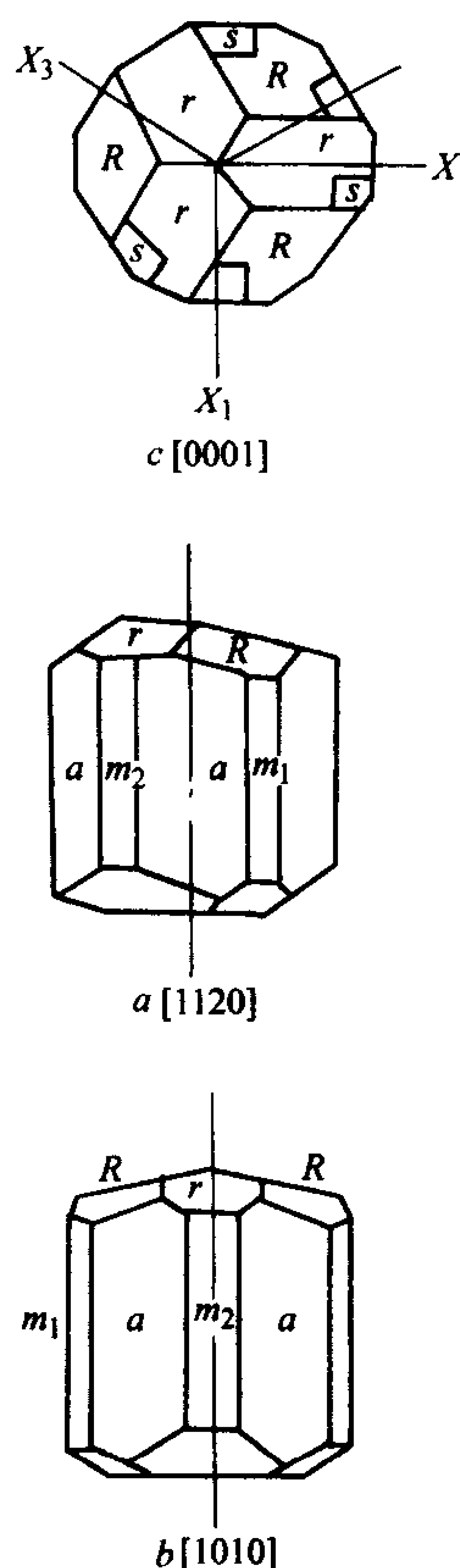


图6.3-33 偏硼酸钡晶体形态

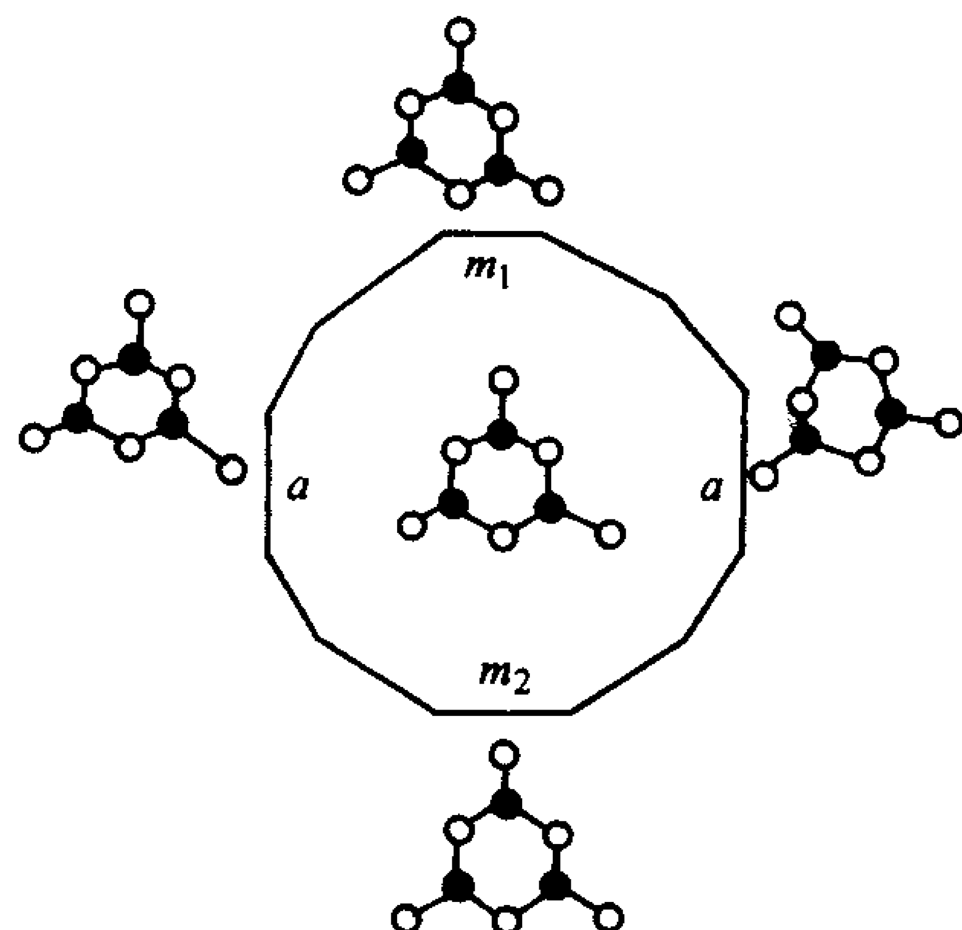


图6.3-34 B_3-O_6环结晶方位与晶体中各族晶面叠合

菱面 R {10$\bar{1}$2}、r {$\bar{1}$014} 两个面族的生长速率差异明显。因为 R 面与 C 轴间夹角为38.3°，r 面与 C 轴间夹角为16°，故 R 面受极轴的影响比 r 面弱，不利于 $[B-O_3]^{3-}$、$[B_3-O_6]^{3-}$ 基元往上叠合，故 r 面生长速率快显露面积小，而 R 面则顽强显露（图6.3-35）。

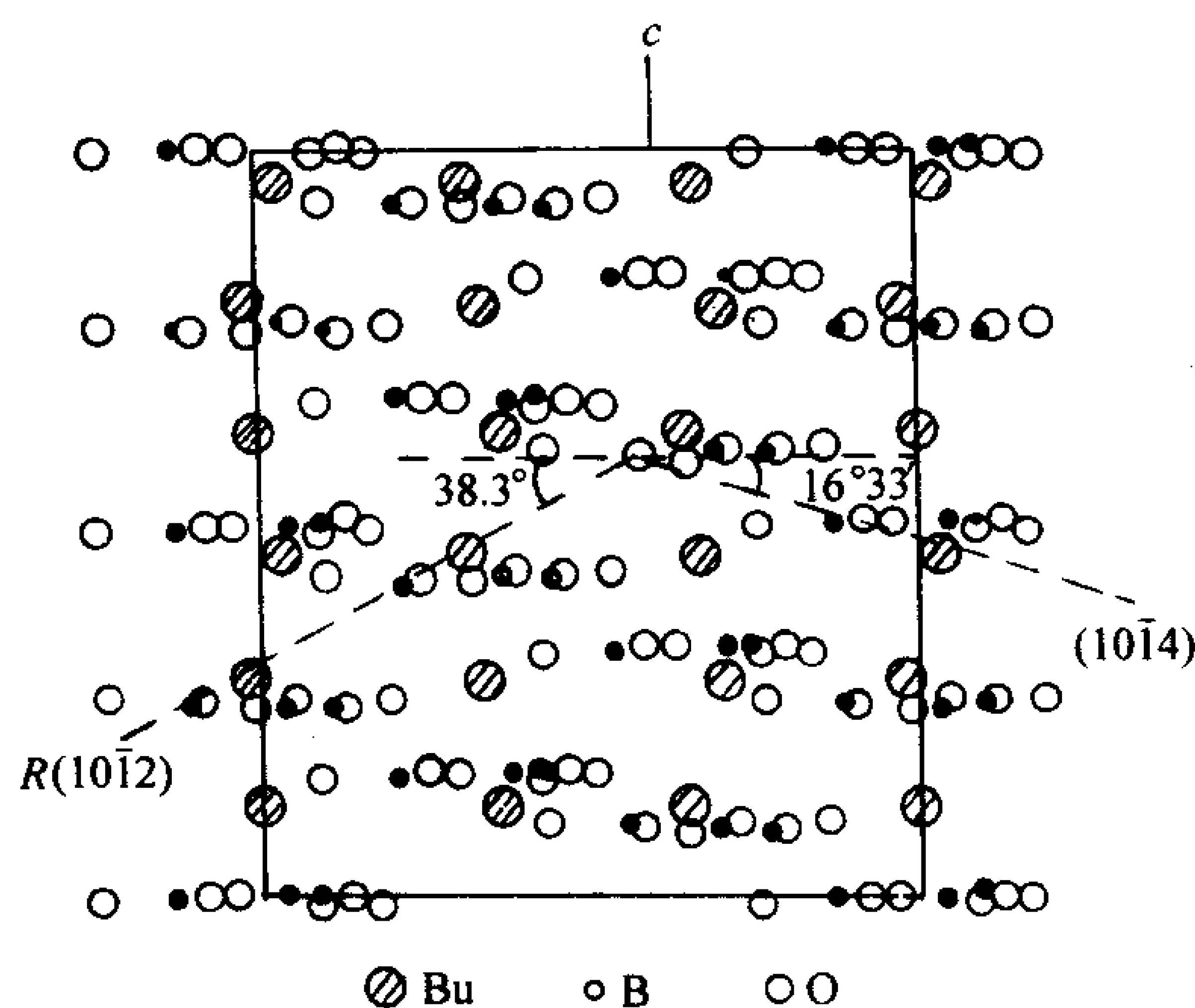


图6.3-35 α-BBO晶体 R、r 面与 C 轴夹角

4 熔体提拉法

熔体提拉法生长晶体是属于强迫状态下生长，固体原料熔化后用籽晶诱导使熔体中的生长基元按籽晶结构取向凝固有序排列，所涉及的籽晶诱导和熔体结晶这一过程是通过固液界面移动完成的。该种方法有利于掺质晶体的生长，在晶体生长过程中熔体的成分衡定，熔点不变，于是就容易得到完整性好的优质晶体，欲深入研究晶体生长过程必须先从熔体结构入手。了解熔体中生长基元的结构形式与温度之间的相应变化规律，同时要注意籽晶取向及有利生长基元往籽晶上叠合的稳定能才能实现人工调控晶体生长的目的。

（1）晶体生长装置

1918年J. Czochroeski创立了熔体提拉的生长方法，设备装置见图6.3-36，在晶体生长的过程中首先要原料熔透，控制熔料温度是用籽晶，将籽晶放入熔体中熔化与结晶来调整晶体生长的温度。控制籽晶缓慢熔化，当籽晶被熔化开始变细（缩颈）到缩小1~2 mm时开始恒温，而后缓慢降温籽晶开始放肩，随着降温晶体直径增大，当达到设计要求的直径尺寸时开始提拉。籽晶的缩颈是一个技术性问题，缩颈小有利于对籽晶中缺陷的排除，避免籽晶中的缺陷延伸至晶体中。晶体提拉过程中熔体的对流和晶体的潜热散失关系密切，将直接影响到熔体过冷度，而熔体的过冷度影响到固液界面的稳定性，生长过程中的热传输见图6.3-37，在生长非同成分熔化点材料时欲求生长化学计量比的材料，单纯控制熔体过冷尚不能得到解决，例如在生长化学计量比LN时，20世纪90年代初期，日本无机材料研究所创立了双坩埚加

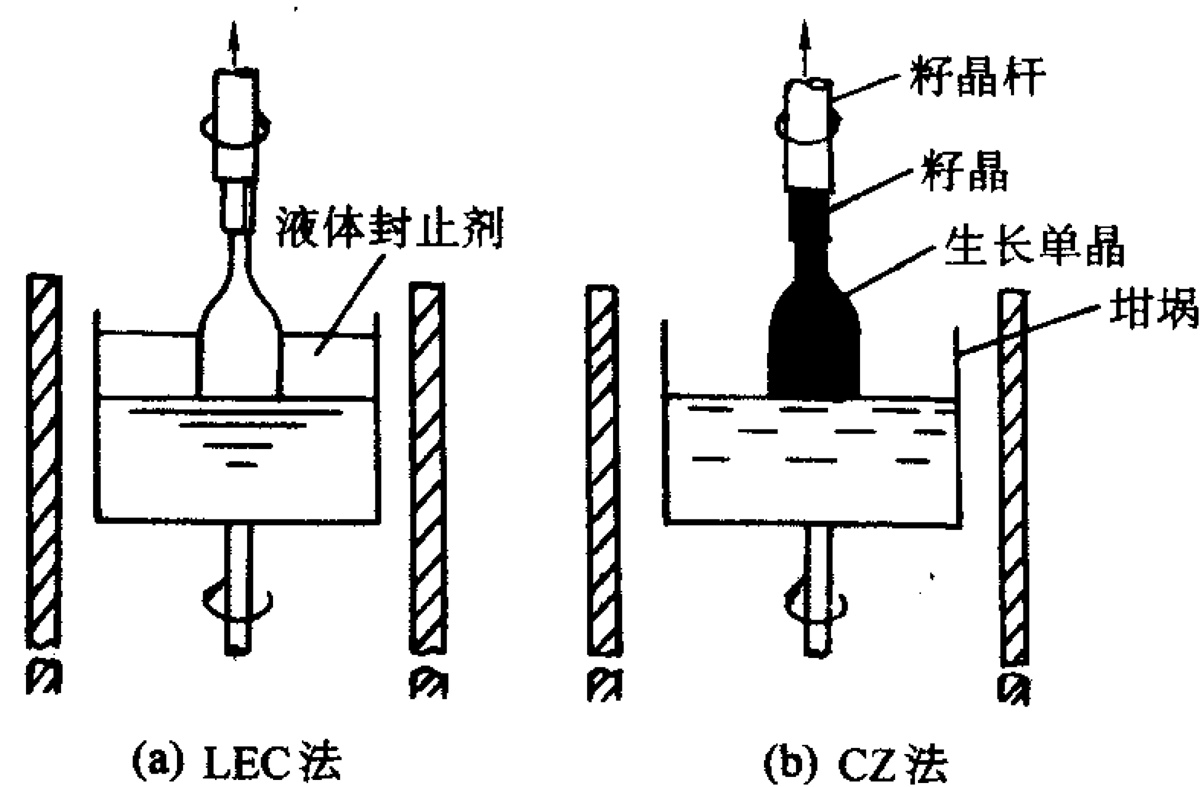


图6.3-36 LEC法和CZ法比较

料装置，见图 6.3-38，用它来生长化学计量比的 LN。采用边生长边加料的方法来维持坩埚内熔体中化学计量比的稳定性。该方法的优点是保持固液界面的位置不会因为晶体的提拉而随之改变。实际上是属于衡温衡液面的生长技术范畴。

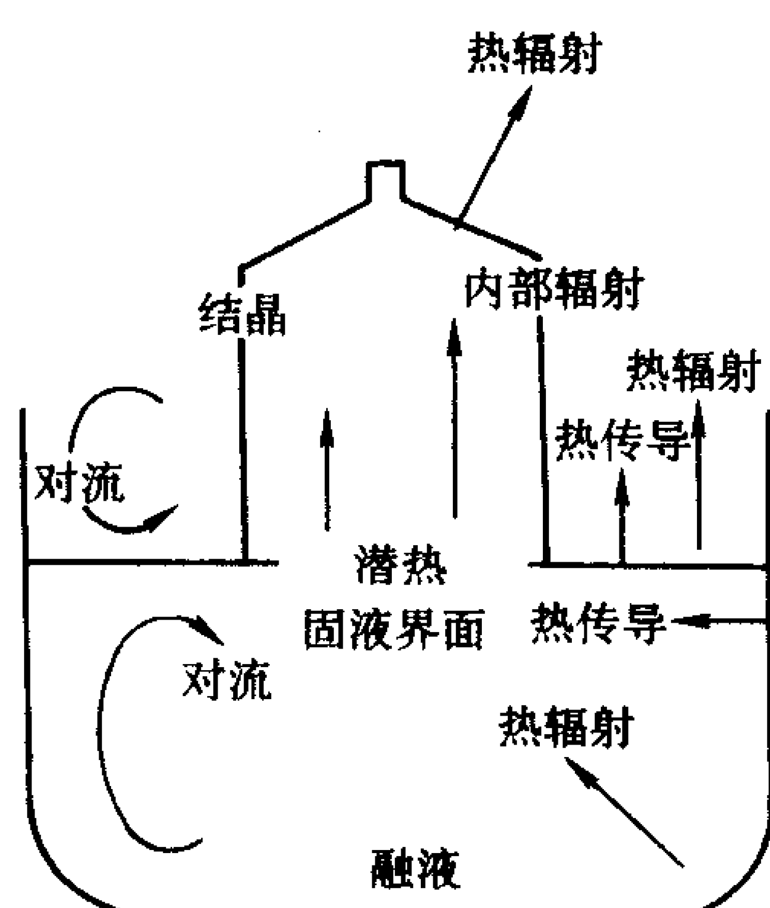


图 6.3-37　晶体生长过程的热传输

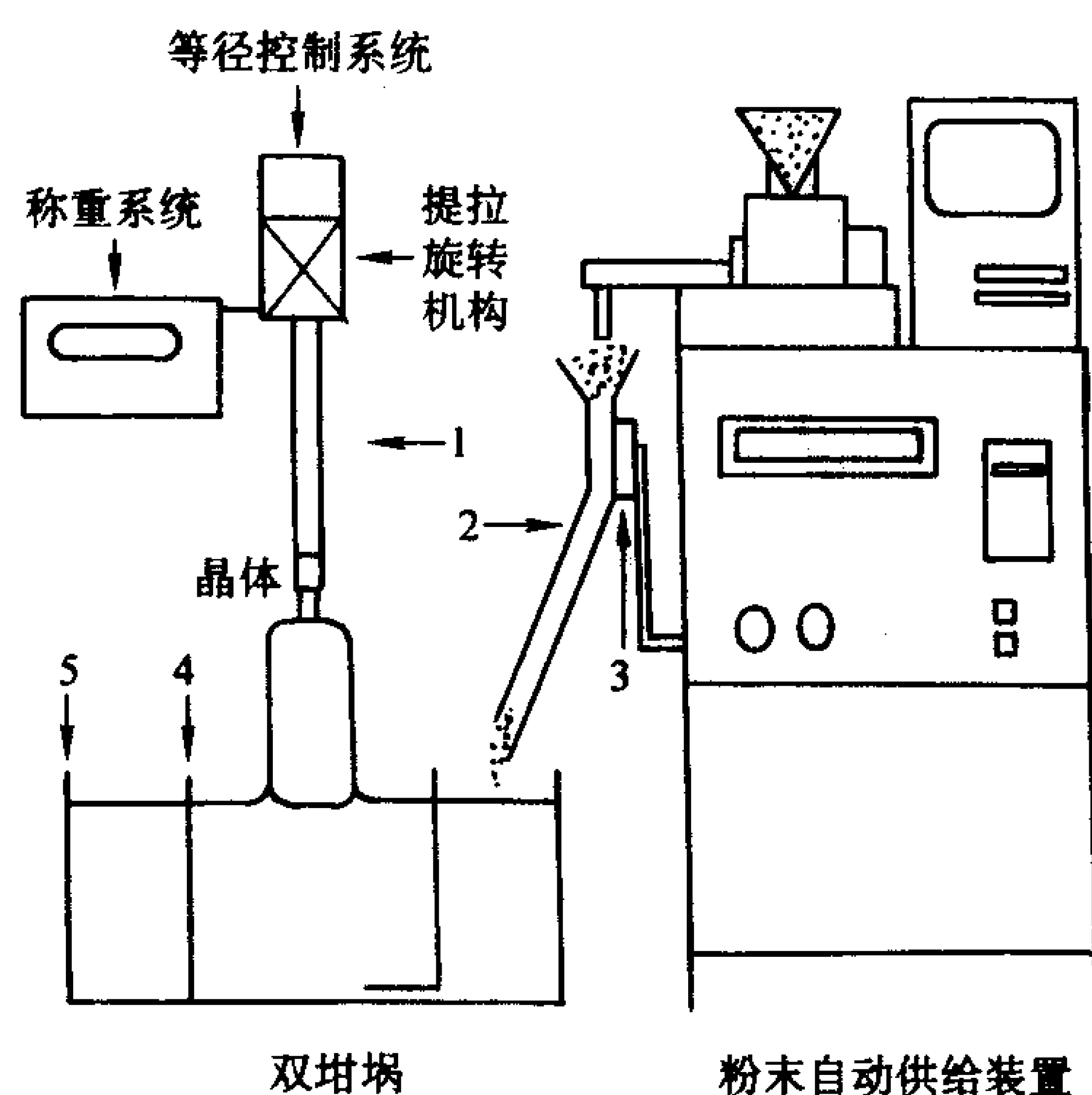


图 6.3-38　正负菱面的结晶方位与生长脊相对应

1—籽晶杆；2—Pt 加料管；3—压电振荡器；4—内坩埚；5—外坩埚

由于熔体提拉生长晶体是属于强迫状态下生长，所以籽晶取向就显得十分重要，因不同取向的籽晶经生长后所显露的面族各不相同，不同面族的生长习性也各有差异，故可以通过籽晶生长方向与晶体形态的关系来进一步探讨晶体生长机理。

（2）铌酸锂（LN）晶体生长实例

1）籽晶取向［0001］，在提拉籽晶放肩处出现六根生长脊，其中有凸起的生长脊三根，有三根平缓的生长脊，生长脊交角为 120°，凸起的生长脊与平缓的生长脊相间分布，互相错开 60°．用［000$\bar{1}$］为籽晶时于放肩处亦为六根生长脊，凸起的与平缓的生长脊的方位与［0001］籽晶的方向相反，相差 60°，见图 6.3-39，凸起的生长脊一直延续到柱面上仍然显露。

2）籽晶取向为［11$\bar{2}$0］、［10$\bar{1}$0］、［0001］和［10$\bar{1}$4］籽晶生长脊的分布见图 6.3-40。凸起的生长一直延续到柱面上，而平缓的生长脊在柱面上消失。

（3）LN 生长的形成

从 LN 晶体的结构来分析，$[Li-O_6]^{11-}$ 和 $[Nb-O_6]^{7-}$ 八面体沿 C 轴以顶角相联结（各占二分之一），两个八面体之间出现一个空位，空位的分布与 R 面族相平行，见图 6.3-41。根据负离子配位多面体生长基元理论模型（详见 2.6

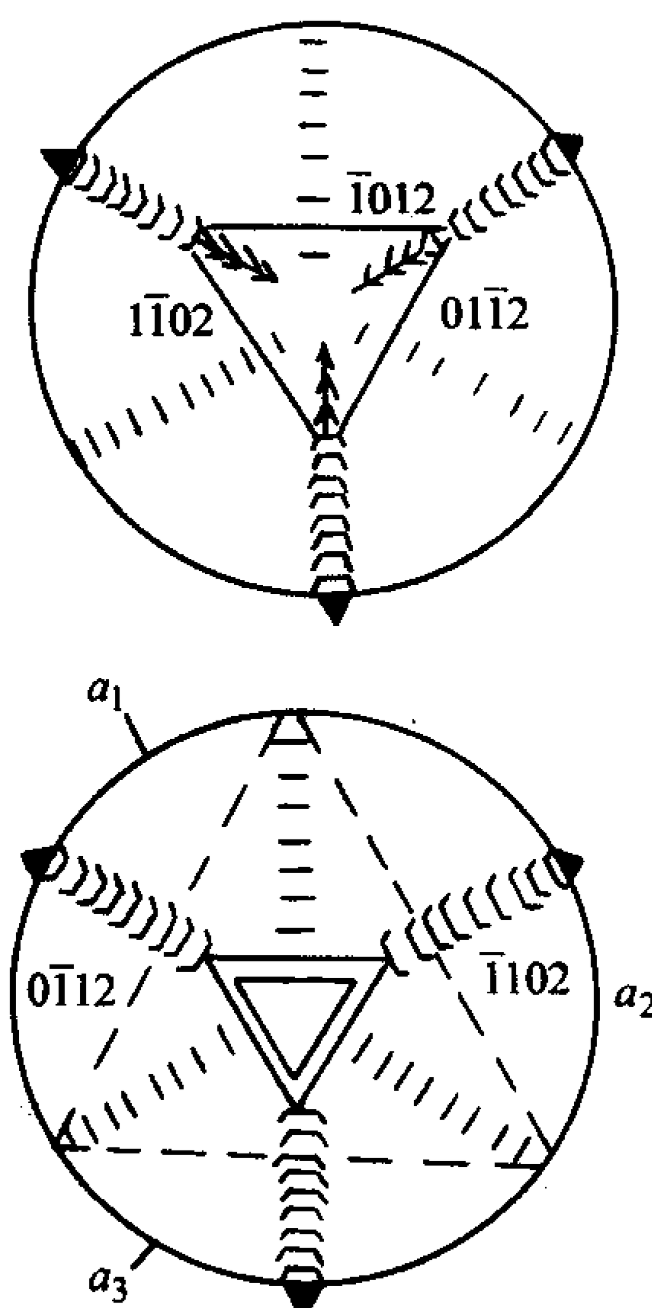
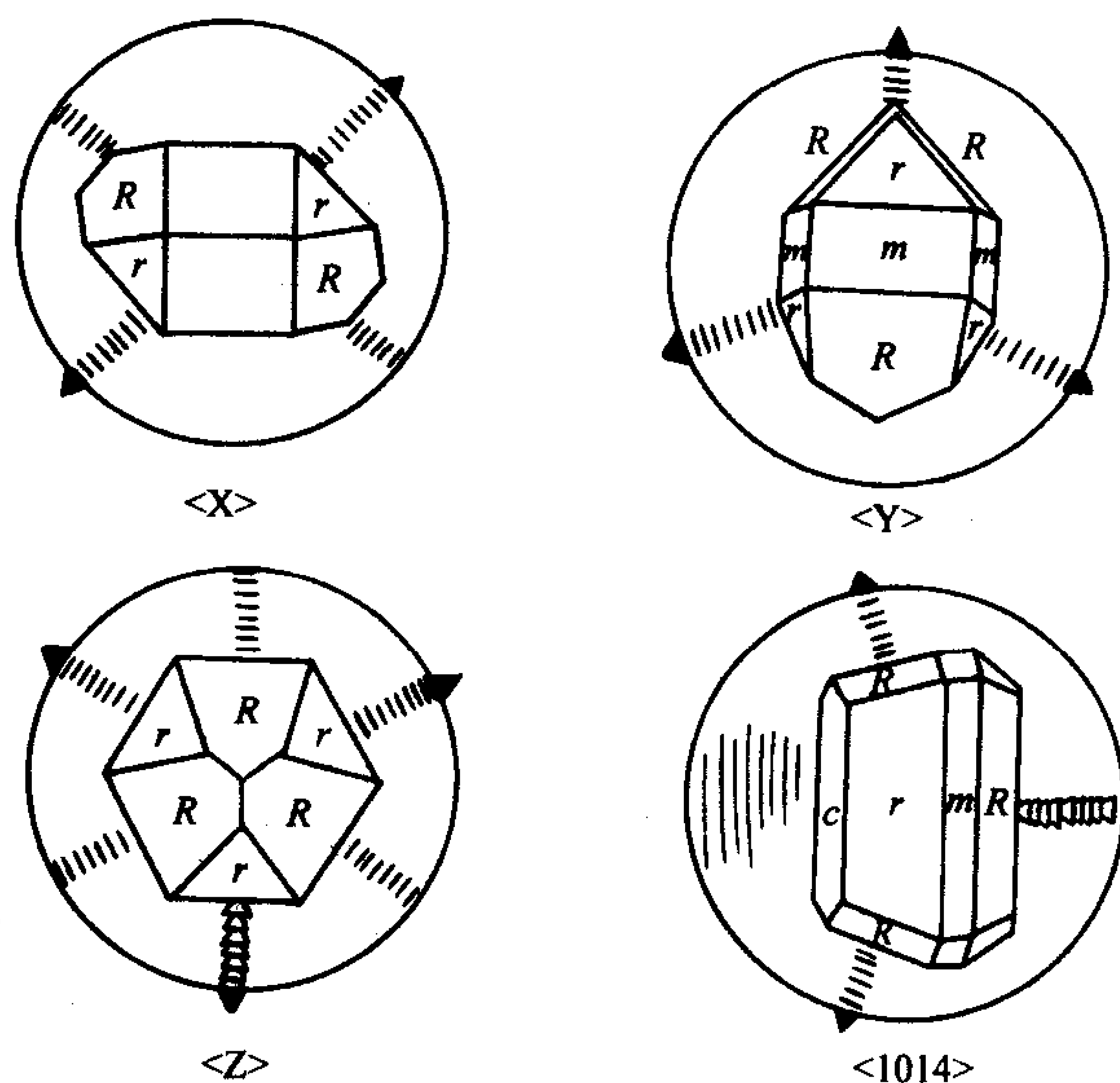


图 6.3-39　LN（0001）面生长脊



<X>, <Y>,<Z>,<1014> 提拉时正负菱面与生长脊的对应关系

R: 正菱面　C: 底面　r: 负菱面　R: 柱面

图 6.3-40　籽晶［11$\bar{2}$0］、［10$\bar{1}$］和［10$\bar{1}$4］生长脊

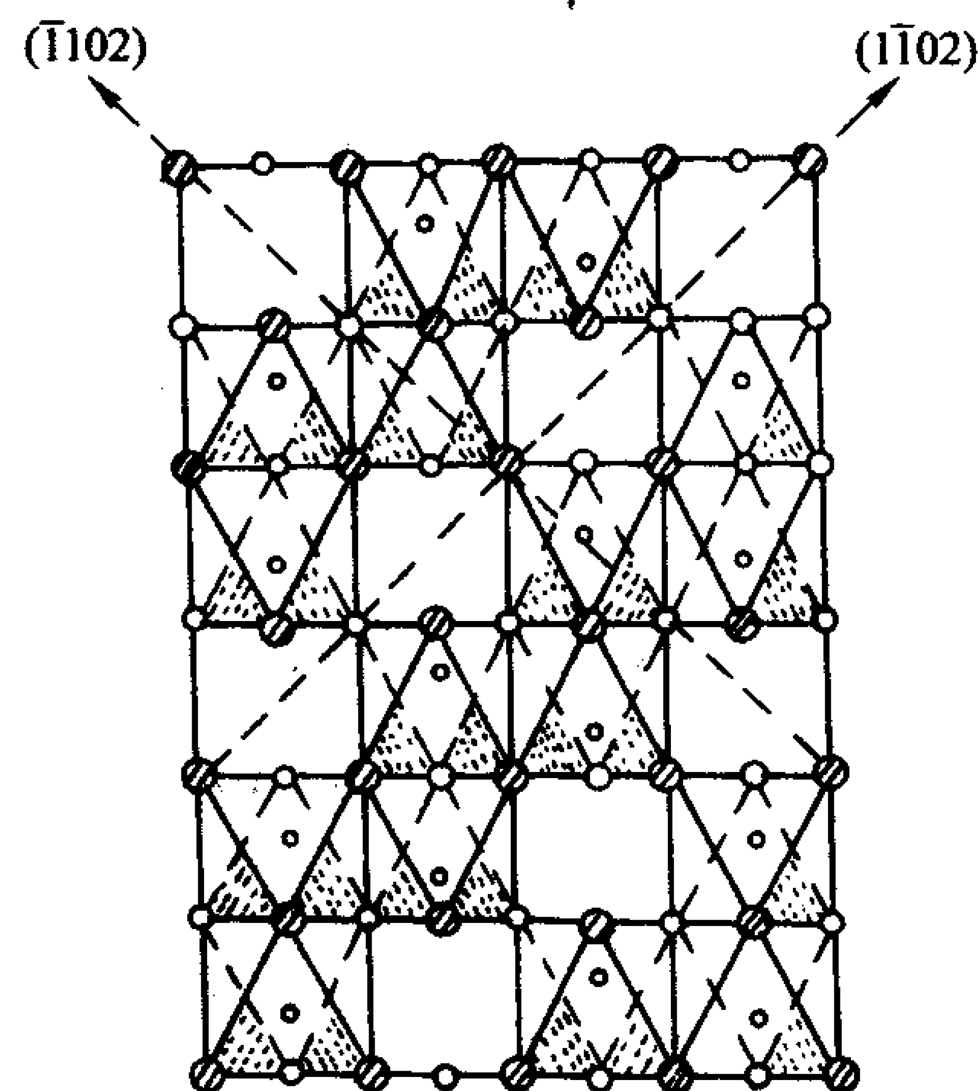


图 6.3-41　Nb－O$_6$、Li－O$_6$ 八面体在（11$\bar{2}$0）面投影，八面体在（11$\bar{2}$0）面上叠合一个顶角联结

负离子配位多面体生长基元理论模型及其应用）LN 晶体生长基元为 $[Nb-O_6]^{7-}$、$[Li-O_6]^{11-}$ 八面体，八面体往 *R* 面上叠合有两种方式，一种是以顶角相联，另一种是以面和棱相联，往 *r* 面上叠合是以一个棱和一个角，或者是以一个面相联，单个八面体往这两个面族上的叠合稳定性稍有差异，当生长基元为两个八面体互相联结构成二联分子时，往 *R* 面上联结是一个角和一个面，而往 *r* 面上联结时是一个棱和一个角，相互联结的角和棱并不是在一个平面上，故其稳定性 *r* 面比 *R* 面为高，所以 *r* 面的生长速率比 *R* 面为快，在不同取向的籽晶所生长的晶体中都出现各自不同的与 *R*、*r* 相对应的生长脊。用 X 射线小角度衍射法（SAXS）研究了 LN 的熔体结构，在 1 513 ~ 1 673 K 的温度区间内的熔体结构，证实了熔体中存在着 $[Nb-O_6]^{7-}$、$[Li-O_6]^{11-}$ 八面体，Li 存在于两个 $[Nb-O_6]^{7-}$ 八面体之间，随着生长温度的降低，熔体黏度增大，$[Nb-O_6]^{7-}$ 相互联结成 2×2×1-3×2×1 维度的结构基元，这就可以解释不同取向的籽晶其生长脊的显露是不相同的。

5 坩埚下降法

坩埚下降法（Briagman-stocbarger）是将原料装于坩埚内，放于生长炉熔化（底部制成尖锥形有利于自发成核进行生长，也可以在底部装上定向的籽晶进行生长），当坩埚经过温度梯度区时熔体过冷结晶，固液界面受温度梯度控制，该种方法的主要优点：①生长过程中固液界面稳定；②适用于异型和大尺寸晶体的生长；③工艺简便，易于自动化控制；④密封有利于防止组分挥发；⑤有利于工业化生产。该方法的缺点是熔体对流程度差，原料纯度要求高，自排杂的能力弱，熔体对温度的稳定性要求较高，熔体易产生过冷，生长是在密封状态下进行，不能直接观察等。

（1）坩埚下降法装置

在生长炉的设计设置高温区与低温区，高温区是原料熔化区，在高温区与低温区之间的温度梯度场是由炉膛结构来控制的，见图 6.3-42，该种生长方法适用于生长氧化物和在氧化氛下稳定的化合物，坩埚的材料主要是铂金和石英等。

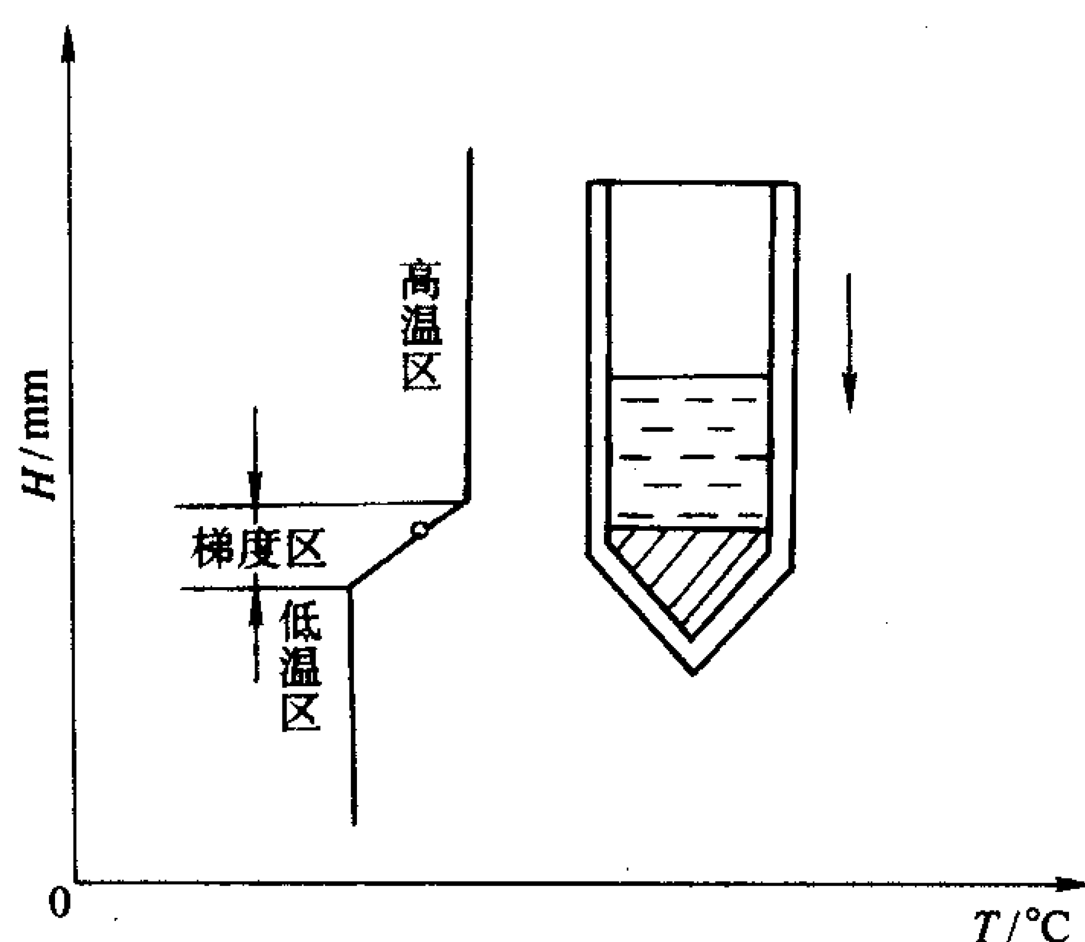


图 6.3-42 下降法示意图

加热体主要采用硅碳棒、硅钼棒、镍铬丝和石墨等。生长氟化物、碘酸盐和溴化物时常用真空下降法，在炉膛内充入惰性气体，见图 6.3-43，坩埚材料常用石墨、钨、钼等。

下降法生长大单晶体和一些导热性差的晶体时容易在中间出现芯状结构。这是由于轴向温度梯度小造成的，解决的办法是在下部通水冷却，造成轴向温度梯度增大，使晶化热及时诱导出去，其生长装置见图 6.3-44，通水量的大小与生长晶体的尺寸和晶体下降后露出到低温区的距离有关，通水量是随结晶潜热导出量而变化的。

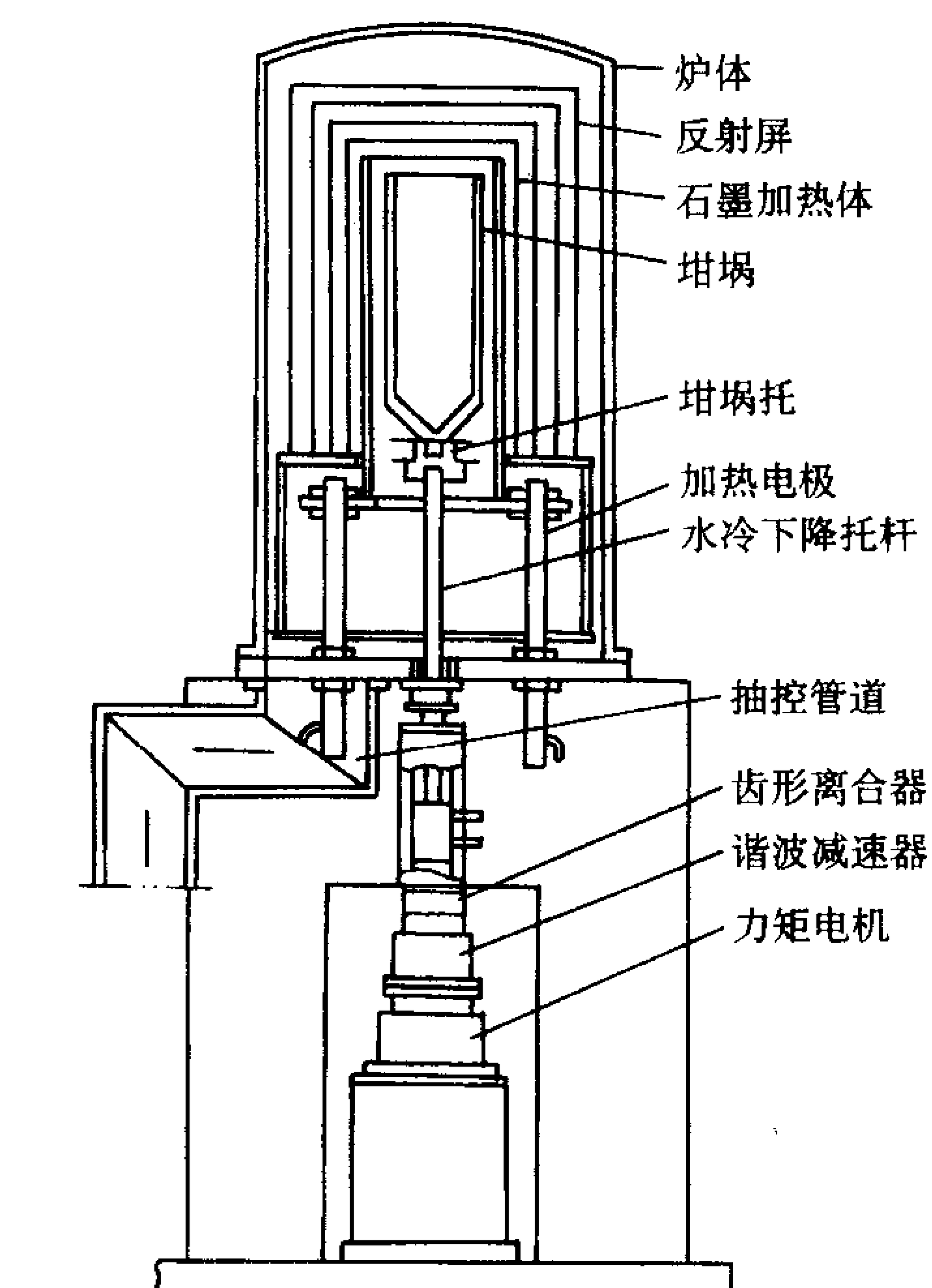


图 6.3-43 真空石墨电阻加热下降结晶炉

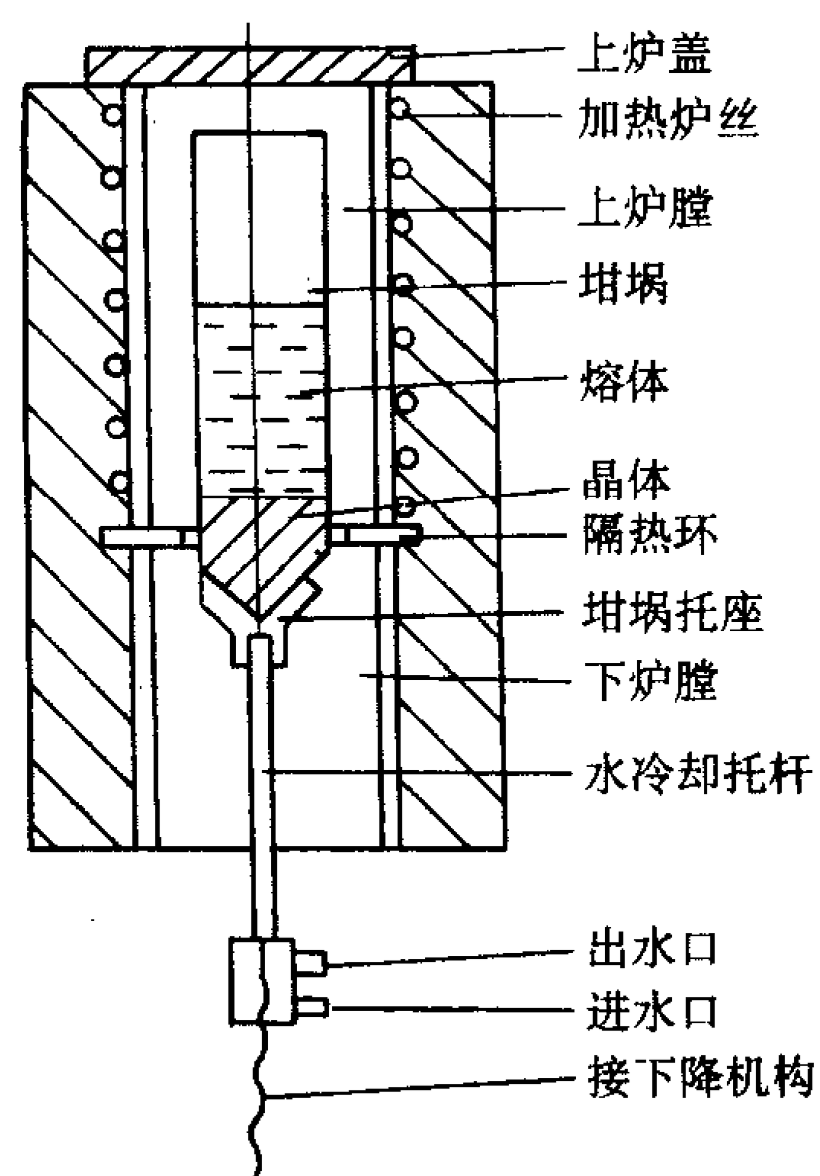


图 6.3-44 冷却下降托杆式电阻加热结晶炉

（2）坩埚下降法生长晶体的缺陷

1）生长层　坩埚下降法生长晶体时由于熔体对流性差，熔体过冷敏感的受温度所影响，在生长过程中由于温度的波动就会产生熔体过冷，沿着生长界面形成生长层。另外，熔体中的杂质是靠着晶体的结晶力推动往上部排除，当杂质达到一定浓度之后，一但温度发生波动，它就会敏感地形成由杂质造成的熔体组分过冷生长层。

2）晶体中的包裹体　晶体中的包裹体是经常见到的，常见于生长层中或者籽晶接种线附近，这类包裹体有时呈自形，它有规则的取向性，这是负晶结构所致，在 BGO 晶体中屡见不鲜。这类包裹体物形成与一般固体包裹物不同，它是在生长界面稳定性遭到破坏之后，过冷熔体会集聚在生长界面坎坷处，在生长过程中被俘虏的过冷熔体，随着温度下降便内向生长向四周析晶，所以残留的形状具有规则的几何形状，因为受晶体结构制约，所以具有一定的取向方位，常在负晶中发现有残存的杂质。

3）面缺陷　下降法生长晶体时由于晶体固定不动，所

以生长界面的取向性与晶体生长习性关系异常明显，一些易显露的晶面受生长时温度变化较敏感的，容易形成面缺陷。特别是在生长界面为凸界面时这类面缺陷优先发育，例如在生长BGO晶体时用［001］取向的籽晶生长晶体所形成［001］面缺陷是屡见不鲜的。面缺陷的分布与［$Si-O_4$］$^{4-}$四面体键链一致。

4）杂质　杂质在晶体中的分布与熔体中的温度梯度密切相关。当温度梯度较大（对于 K：1～10℃/cm）时杂质以对流的方式迁移，当温度梯度较小（K：＜10℃/cm）时则杂质以扩散的形式迁移。杂质与固液界面关系密切，当生长界面微凸时，在相同的高度上杂质浓度在径向分布基本是均匀的。

6　外延生长技术

外延生长是材料在衬底上结晶，以气相在衬底上结晶称为气相外延，以液相在衬底上结晶生长为液相外延。

1）气相外延　该种生长方法创始于20世纪60年代，用于半导体材料的制备，气相外延生长温度远低于材料生长的熔点温度，有利于高纯材料的制备，适宜于生长超晶格和量子阱结构材料，该项技术广泛应用于半导体材料和固态器件的研制与开发。

GaAs气相外延：在GaAs衬底上生长GaAs，以 $AsCl_3$ 为砷源，以金属Ga或GaAs为Ga源，外延用的气体为 H_2 也可以用 N_2 或Ar气，反应装置见图6.3-45，Ga位于高温区（约800℃）$AsCl_3$ 与Ga反应生成 $GaCl_2$，在反应中生成 As_4，As_4 与Ga化合形成GaAs多晶壳层，在生长过程中反应产物为 $GaCl_3$、As_4 和HCl等流向低温区。在GaAs衬底上生长出GaAs的外延层，在一定的温度下与GaAs达到固相平衡，此温度就是起始温度或称之为饱和温度。

2）液相外延　液相处延是由衬底在溶液中生长出一层单晶层，该种生长方法常用于制造半导体器件。GaAs液相外延（LEP-GaAs）是在外延材料的饱和溶液中放入GaAs单芯片为衬底，随着温度的降低，溶液达到过饱和时开始在衬底上结晶。在GaP液相外延，绿色二级管是在GaP中掺N后可以形成等电子中心，提高发射效率，在p-n结中降低n型杂质浓度，可以提高反方向电压和提高效率，因此是外延三层，中间层为施主浓度较低的过渡层，见图6.3-46。在Ga溶液中放入GaP并掺S，经过1 000℃稳定1 h后Ga溶液中磷原子饱和后推入n型GaP衬底，15 min后降温生长。

衬底材料选择的理论基础是晶体生长机理问题，根据负离子配位多面体生长基元理论模型（见2.6节负离子配位多面体生长基元理论模型及其应用）晶体生长基元是负离子配位多面体，晶体生长就像盖房子一样，盖房子用的砖就相当于负离子配位多面体，外延生长就相当于在楼房上加层，加层用的砖与盖楼时原来用的砖大小和形状相等，加层楼房的

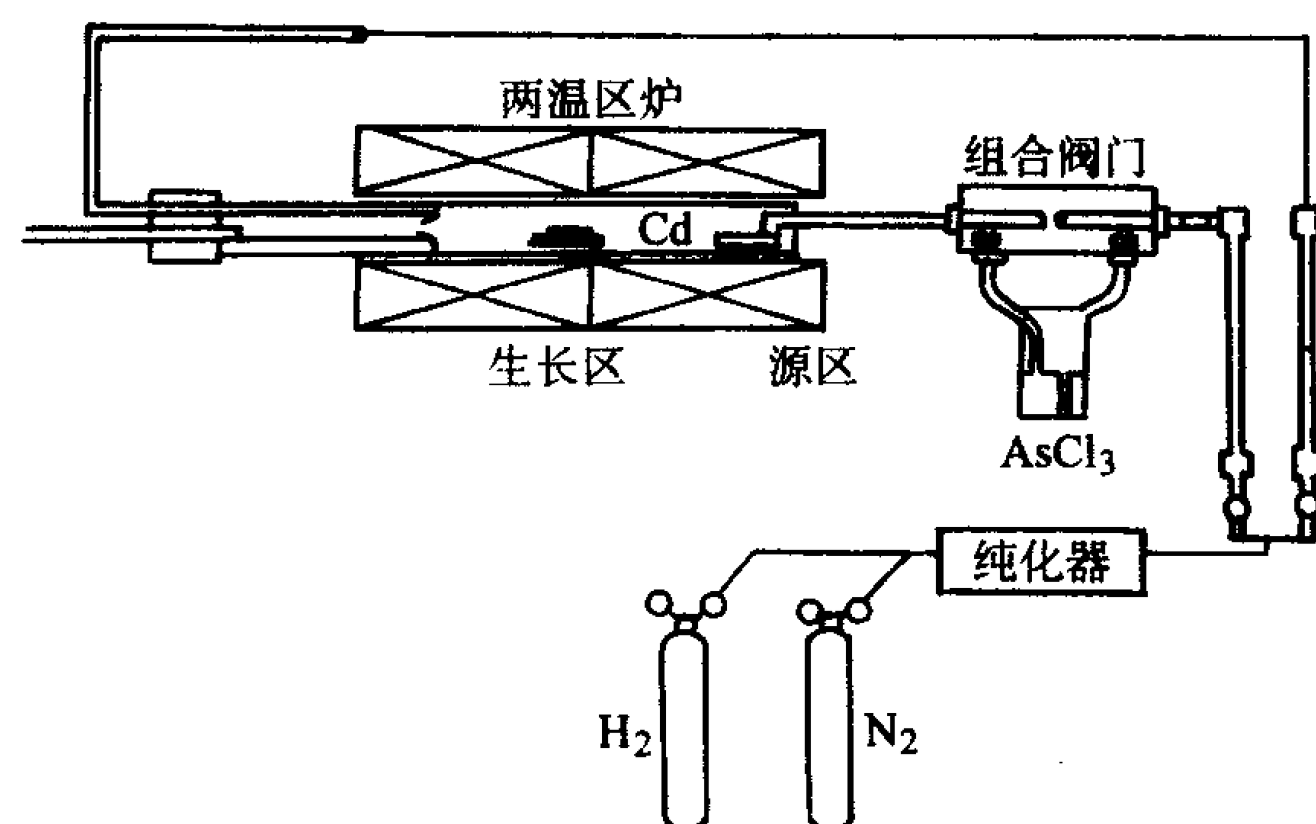


图6.3-45　GaAs氯化物气相外延装置示意图

结构与基层原来楼房的结构就完全一样，这就跟晶体的同质同构相同，若加层用的砖是水泥制的，而基底楼层的砖是用泥土制的，只要两者的大小和形状和排列形式相同，则加层楼房的结构与基层楼房的结构完全相同，这就似晶体中的异质同构。选用同质同构和异质同构的衬底材料比选用异质异构的衬底外延材料优越，异质异构衬底材料的外延层由于生长基元的衬底基元结构不匹配，易开裂、易多晶、晶体质量亦差。

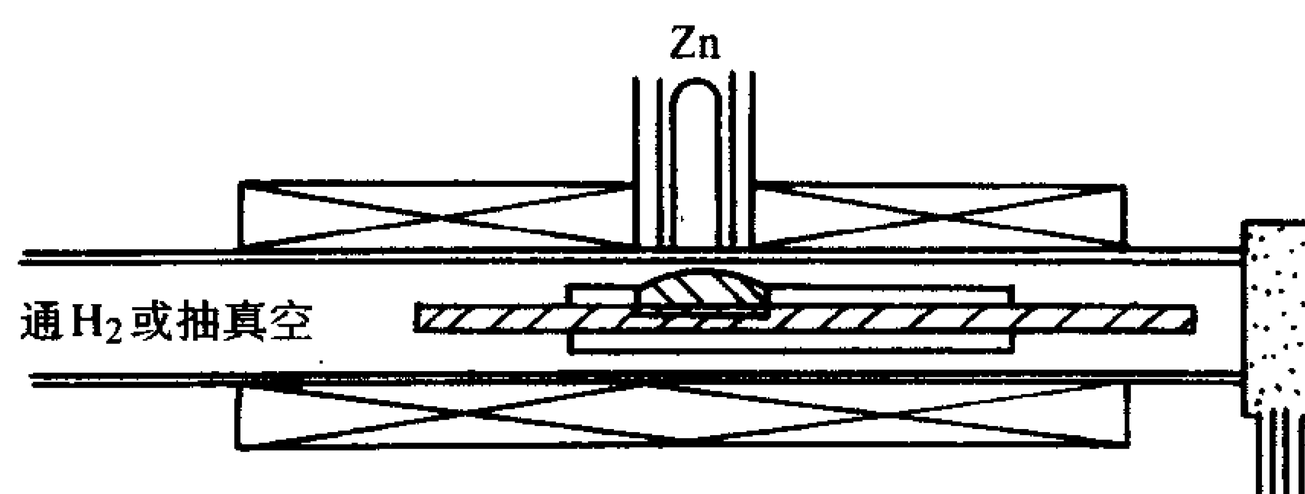


图6.3-46　液相外延法制作绿色LED装置示意图

选用极性晶体为衬底材料时还要注意衬底的正、负极性问题，选正极面做为衬底较为有利，因为正极面有吸附负离子配位多面体生长基元的能力，故对生长有利，外延生长衬底材料的取向很关键，尽量选取负离子配位多面体顶角显露的面族，因为生长基元以顶角相互联结时稳定性最好。外延衬底材料的选择十分重要，但是生长工艺的影响也是不可低估的，因为生长工艺决定于生长基元的结构形式和维度而且不同面族生长有利生长基元的结构和维度不尽相同，所以对不同面族生长的外延工艺也就相应而异。

7　区熔法

区熔法又可详细划分为水平区熔法与垂直区熔法，区熔是指原料的局部熔化，由一端开始结晶。

1）水平区熔法　该种生长方法是由W.G.Pfanm创始的，首先需要把原料制成料锭，在料锭的一端熔化，使其首先结晶，逐渐移动熔区使料锭逐步熔化结晶，加热带通常较窄，以便于控制熔体的熔化范围，见图6.3-47。该种方法常用于原料提纯。由于多次熔化结晶则有利于原料纯度的提高和单晶材料的生长，该种方法对于一些黏度较小的熔体和表面张力小的原料也能适用。

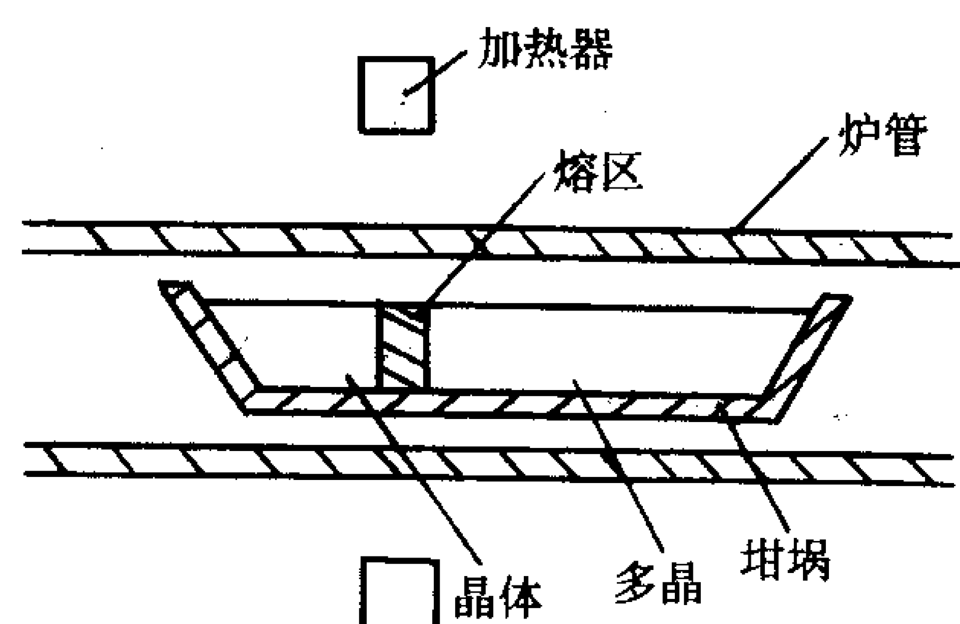


图6.3-47　水平区熔法示意图

2）浮区熔法　该方法是由P.H.Keek和M.J.E.Goly创立的。主要是利用熔体的表面张力大来维持晶体与熔体之间的连接关系，熔区自上而下移动，加热通常使用感应线圈，见图6.3-48，该种生长方法不必使用坩埚，有利于高熔点化合物的制备。

3）基座法　基座法亦称无坩埚法，它与浮区法相似，只是原料的料锭直径远大于生长晶体的直径，是在料锭的一端局部熔化，用籽晶提拉见图6.3-49，用该种方法生长的晶体中缺陷较多，单晶率低。

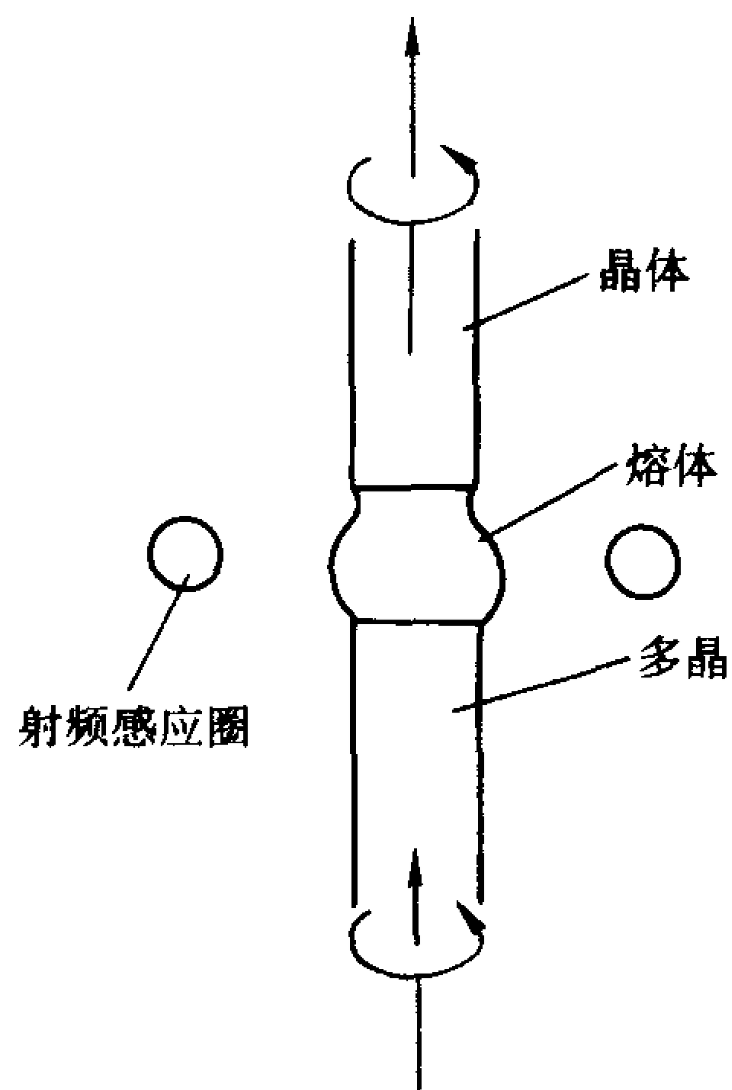


图 6.3-48 浮区法示意图

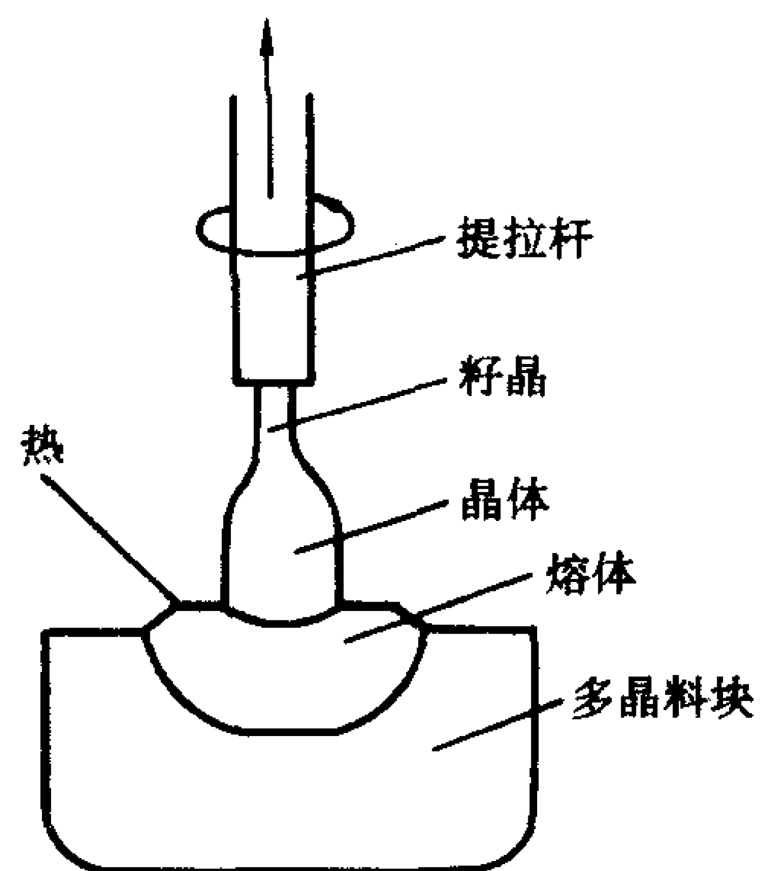


图 6.3-49 基座法示意图

8 焰熔法

焰熔法是 A. Verneuil 于 1890 年创立的，是生长高熔点单晶材料的一种简便方法，具有以下的优点：①不用坩埚；②温度可以高达 2 800℃，适用于高温氧化物单晶生长；③生长速率快。该方法的缺点：①晶体生长温度梯度大，晶体中容易产生应力，易开裂；②控制温度稳定比较困难；③不利于易挥发和易氧化的晶体生长。

该种方法适于对高熔点材料的熔化，预制备出多晶的晶块料，再利用其他方法生长，也可用于生长低黏度的材料生长，如金红石等，由于熔化后黏度低，故用提拉法或其他方法生长都比较困难，用焰熔法可以生长出一定质量的晶体。

1）生长方法　用氢气和氧气燃烧所产生的温度为热源，使原料粉末通过火焰撒下熔融，利用火焰在炉内形成的温度梯度使之被熔融的粉料落到籽晶上结晶，见图 6.3-50，用火

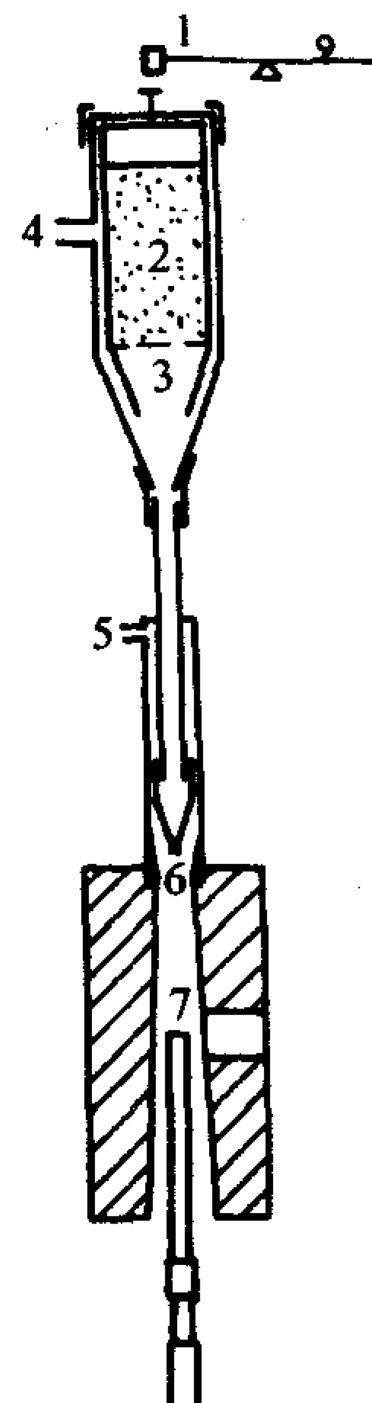


图 6.3-50 焰熔法生长宝石示意图

焰法生长单晶厂史悠久，宝石生长已进入工业化生产阶段。

2）晶体缺陷　熔盐法生长晶体温度高，温度梯度大，晶体生长速率快，生长晶体的完整性较差，生长红宝石（掺 $Cr-Al_2O_3$）主要有以下几种缺陷：

① 晶体应力大，易产生双折射不均的现象；
② 晶体易开裂，有镶嵌结构和扭曲；
③ 晶体中散射颗粒较多；
④ 晶体中杂质分布不均匀。

该方法由于熔融粉料迅速析晶造成晶体中沿 Z 轴扭曲严重，见图 6.3-51。

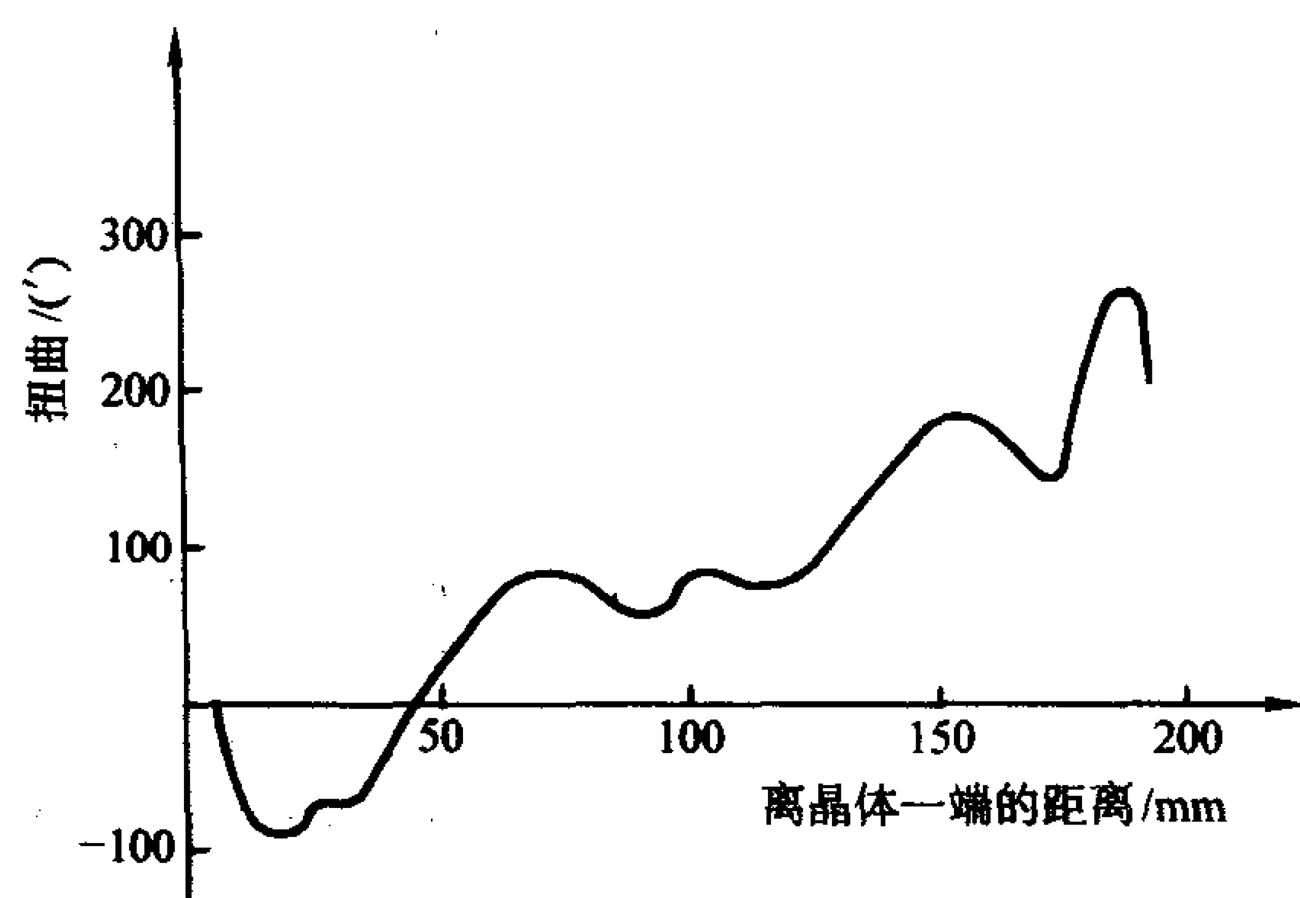


图 6.3-51 宝石棒的晶轴扭曲图

编写：仲维卓（中国科学院上海硅酸盐研究所）

第4章 非线性光学晶体

1 非线性光学晶体的理论基础

1.1 晶体的非线性光学效应

非线性光学又称强光光学，是研究在光强度很高的激光作用下，由于介质极化的非线性项产生的光学现象及其应用的学科。

介质极化的非线性项能够引起几个频率不同的电磁场之间交换能量，产生许多新现象，较重要的有光学倍频、光学混频、光学参量、受激散射、瞬态相干、自聚焦和自散焦等。当激光通过结构上没有对称中心的晶体材料时，就会产生上面所述及的的非线性光学效应。这种晶体又称为非线性光学晶体。我们知道晶体有32种对称类型（点群），其中只有20种点群的晶体是没有对称中心的，它们是1、2 m、222、2 mm、4、422、4 mm、$\bar{4}$、$\bar{4}2$ m、3、32、3 m、6、622、6 mm、$\bar{6}$m2、23、$\bar{4}$3m。其中422和622的二阶非线性光学系数全部为0。这样在32种晶类中只有18种晶类才有可能具有非线性光学效应。

非线性光学晶体产生非线性效应的原理是：任何一种光学介质都是有原子、分子组成。原子、分子在光电场作用下，内部电荷的相对分布状态将产生变化，形成所谓感应电偶极子。感应电偶极子受光波电磁场的调制，又成为发射新光波的辐射源。为了定量地描述这种新波源的辐射状态，引入电极化强度矢量 P，它定义为光学介质中单位体积内的感应电偶极矩的矢量和 P，即

$$P=\sum_{i=1}^{N}p_i \tag{6.4-1}$$

式中，p_i 是组成介质第 i 个原子的感应电偶极矩矢量。

一般地说，电极化强度矢量 P 与电场强度 E 的关系是通过极化张量 χ（E）相联系的，即

$$P=\chi^{(1)}E+\chi^{(2)}EE+\chi^{(3)}EEE+\cdots=P^{(1)}+P^{(2)}+P^{(3)}+\cdots \tag{6.4-2}$$

式中的比例系数 $\chi^{(1)}$，$\chi^{(2)}$，$\chi^{(3)}$ 分别是介质的线性电极化率，二次非线性极化率，三次非线性极化率，它们表征着在单色光波作用下，在介质中产生各种非线性效应的强弱程度。$\chi^{(1)}$ 是对应于线性光学现象，比如光的反射和折射；$\chi^{(2)}$ 对应于光学倍频、和频、差频、线性电光效应和参量放大等非线性光学现象；$\chi^{(3)}$ 对应于三倍频、二次电光效应、双光子吸收和受激散射等非线性光学现象。

若入射光的电场 $E=E_0\sin\omega t$（ω 为激光的角频率，E_0 为振幅），则式（6.4-2）可变为

$$\begin{aligned}P&=\chi^{(1)}E_0\sin\omega t+\chi^{(2)}E_0^2\sin^2\omega t+\chi^{(3)}E_0^3\sin^3\omega t+\cdots\\&=\chi^{(1)}E_0\sin\omega t+\frac{\chi^{(2)}}{2}E_0^2\ (1-\cos2\omega t)\\&\quad+\frac{\chi^3}{4}E_0^3\ (3\sin\omega t-\sin3\omega t)\ +\cdots\end{aligned} \tag{6.4-3}$$

上式右边第一项是与入射光频率一致的振动，右边第二项包含 cos2ωt，相当于二倍于入射光频率的振动，第三项含角频率 3ω，相当于三倍入射光频率的振动。

对于无对称中心晶体中二次谐波的特殊情况，P 与 E 的习惯矩阵表达式为

$$\begin{pmatrix}P_x\\P_y\\P_z\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}d_{11}&d_{12}&d_{13}&d_{14}&d_{15}&d_{16}\\d_{21}&d_{22}&d_{23}&d_{24}&d_{25}&d_{26}\\d_{31}&d_{31}&d_{33}&d_{34}&d_{35}&d_{36}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}E_x^2\\E_y^2\\E_z^2\\2E_yE_z\\2E_zE_x\\2E_xE_y\end{pmatrix}$$

这里的 d_{ij} 称为介质的非线性光学系数，它的单位按实用单位制是 m/V，按 cgs 静电单位制是厘米/静电伏特。习惯多采用厘米/静电伏特。若要化为米/伏特，则需乘上 $4\pi/3\times10^4$ 这个因子。对于上式的（d_{ij}）矩阵形式，同样可用晶体对称性把它化简，使独立分量数目大为减少，例如：

1）点群32（如水晶等）

$$\begin{pmatrix}d_{11}&-d_{11}&0&d_{14}&0&0\\0&0&0&0&-d_{14}&-d_{11}\\0&0&0&0&0&0\end{pmatrix}$$

2）点群 $\bar{4}2$ m（如 KDP. ADP 类晶体）

$$\begin{pmatrix}0&0&0&d_{14}&0&0\\0&0&0&0&d_{14}&0\\0&0&0&0&0&d_{36}\end{pmatrix}$$

3）点群3 m（如 $LiNbO_3$ 类晶体）

$$\begin{pmatrix}0&0&0&0&d_{15}&-d_{22}\\-d_{22}&d_{22}&0&d_{15}&0&0\\d_{31}&d_{31}&d_{33}&0&0&0\end{pmatrix}$$

4）点群 mm2（如 $Ba_2NaNb_5O_{15}$ 类晶体）

$$\begin{pmatrix}0&0&0&0&d_{15}&0\\0&0&0&d_{24}&0&0\\d_{31}&d_{32}&d_{33}&0&0&0\end{pmatrix}$$

由于精确测定 d_{ij} 的绝对值是一项相当困难的工作，在实用上往往是测量某一晶体的 d_{ij} 与 KDP 的 d_{36}（或水晶的 d_{11}）的相对值，也就是用 $d_{36}^{KDP}=1$（或 $d_{11}^{SiO_2}=1$）为基准计算的相对值。实际 KDP 的 $d_{36}^{2\omega}=(1.5\pm20\%)\times10^{-9}$ 厘米/静电伏特，而 α-SiO_2 的 $d_{11}^{2\omega}=(1.2\pm20\%)\times10^{-9}$ 厘米/静电伏特。

粗略地说，各阶非线性电极化率之间的数值比例是

$$\frac{\chi^{(2)}}{\chi^{(1)}}=\frac{\chi^{(3)}}{\chi^{(2)}}=\frac{1}{\bar{E}}$$

式中 $\bar{E}$ 是原子内的平均电场强度，它是一个很大的数，因此 $\chi^{(2)}$ 比 $\chi^{(1)}$ 小许多，而 $\chi^{(3)}$ 又比 $\chi^{(2)}$ 小许多。

各次非线性电极化率非零的张量元素数目与光学介质本身的空间对称性有关。各向同性介质（比如气体、液体、玻璃类非晶态固体）以及有对称中心的晶体，它们的二次非线性电极化率张量 $\chi^{(2)}$ 所有的元素均为0。这意味着，在这类介质中不能产生二次非线性极化效应，比如光倍频、和频等非线性光学现象。反之上述18种不具对称中心结构的晶体都具有非线性电极化率非零的张量元素。因此，这类晶体介质就能产生二次非线性极化效应。

1.2 参量过程和非参量过程

按照光波场与光学介质在相互作用过程中是否最终发生能量和动量交换，可把非线性过程分为两类，第一类称为参量作用过程，这是光波和光学介质之间最终没有发生能量和动量交换的过程。光学倍频、光学差频、光学和频、光学参

量放大和光学参量振荡便是属于这一类；第二类称为非参量过程，这是光波和光学介质之间发生了一定数量能量和动量交换过程，也就是说，在相互作用之后，光学介质内部的动量和能量均发生了变化。双光子吸收、受激散射等属于这一类。

在参量作用过程中，因为光波与光学介质之间不发生能量和动量交换，因此，在作用过程中的能量和动量守恒只表现在参与非线性相互作用的各个光波之间，因而也就要求各个参与相互作用的光波满足位相匹配，使用的非线性光学介质是对作用光束不产生共振吸收的透明材料。

在非参量作用过程中，光场与光学介质之间有能量和动量交换。因此，对于参与作用的各个光波来说，它的能量和动量不再守恒，因而也不要求各个参与相互作用的光波满足位相匹配条件。

1.3　非线性电极化率的增强

非线性电极化率一般都很小，而且，阶数越高的电极化率越小，因此也就给观察非线性现象带来困难。把参与非线性相互作用的各光波频率以某种方式相组合，使它与光学介质某些本征能级跃迁频率重合，或接近重合，就可使非线性电极化率得到数量级的增大。这种效应称为非线性电极化过程的共振增强。

在满足共振条件时，光波能量往往也会被介质强烈吸收，导致非线性效率降低。因此，需要权衡得失，作出合适的选择。对于产生二次非线性光学效应来说，一般不必使用共振增强效应；对于三次非线性光学效应，则往往实用共振增强技术。

1.4　位相匹配

用作倍频的晶体，除了要有较大的非线性光学系数之外，还必须要能够实现位相匹配。这里简单扼要地介绍一下位相匹配的概念。

在倍频过程中，当基频光入射到非线性光学晶体时，由于光波电场的作用，在晶体中出现偶极子振动，产生了频率与基频光相同的极化波。如果基频光电场很弱，那么极化与电场的关系是线性的；但是如果通过非线性光学晶体的光波电场很强时，就会出现非线性畸变的极化波。这个极化波可以分解为基频极化波（频率与入射光相同）、第二谐性极化波（频率为入射光的两倍）和直流极化三项。第二谐性极化波产生的光波就是入射光的二次谐波。在晶体中，第二谐性极化波传播的速度同入射光速度是一样的。但是第二谐性极化波所发出的光波（即光的二次谐波），由于它的频率为入射光的两倍，按折射率的正常色散，其传播速度就要慢一些，赶不上第二谐性极化波。由于这种速度上的差别，由第二谐性极化波在任一时刻所发出来的光波与它在稍前一刻所发出来的光波位相不同。这样就会使第二谐性极化波在各个不同时刻所发出的光由于干涉作用而互相抵消掉，从而在实验中很难观察到二次谐波的出现。

为了克服这一困难，人们想出一些办法。其中最常用的是在晶体中寻找出一个方向，在这个方向上，入射光（基波）的传播速度（即第二谐性极化波的传播速度）和其产生的二次谐波的速度是相同的。亦即入射的基波与二次谐波矢量差 $\Delta K=0$ 的状态。这样，就可使第二谐性极化波各个时刻发出来的光波具有相同的位相，不致因干涉作用而互相抵消。这叫实现位相匹配。也就是说，在光传播方向上基频光和倍频光的折射率（或相速度）必须相等，才能产生倍频效应。由于几乎所有物质在光频范围内都有正常的失散，倍频光（二次谐波）的相速度一般落后于基频光（入射光）；因此，在光学上各向同性的立方晶系晶体中，要使基频光和倍频光的速度相同，在原理上是不可能的。但是，对于各向异性的晶体，由于存在着自然双折射，在同一光波法线方向传播的 o 光和 e 光相应的折射率并不相等，加上折射率的失散，则有可能在某些特定方向上倍频光和基频光的速度（或折射率）相同。但是，并不是所有的各向异性晶体都能实现位相匹配的。位相匹配的方向与晶体光轴的夹角，称为位相匹配角。位相匹配又分角度位相匹配和温度位相匹配。

1.5　角度位相匹配

又称折射率位相匹配和临界位相匹配。它是利用双折射晶体对 o 光（寻常光）和 e 光（非寻常光）的折射率不相同来抵偿位相动量失配量，实现位相匹配的。

假定非线性晶体有正常频率色散，即 $\frac{dn}{d\omega}>0$，这意味着对于二次谐波来说，$n(2\omega)>n(\omega)$ [这里 $n(2\omega)$ 是二次谐波的折射率，$n(\omega)$ 是入射基波的折射率]。显然，在这种晶体内基波的传播速度大于二次谐波的传播速度。不过，对于 o 光来说，它的折射率是常量，不随晶体内的传播方向而变化；对于 e 光则不同，它的折射率与它在晶体内的传播方向有关系。设光波的传播方向与晶体光轴的夹角为 θ，那么，设这个方向传播的 e 光折射率由下面的式子计算

$$\frac{1}{n_e^2(\theta)}=\frac{\cos^2\theta}{n_o^2}+\frac{\sin^2\theta}{n_e^2} \tag{6.4-4}$$

式中，n_o 和 n_e 是晶体的主折射率。于是，如果让参与相互作用的光波，沿与晶体光轴成某一个特定角度 θ' 进入该非线性晶体，就能够实现条件

$$n_o(\omega)=n_e(2\omega) \tag{6.4-5}$$

式中，n_o 和 n_e 是 o 光和 e 光的折射率。亦即这样便可实现基波和二次谐波在晶体内以相同速度传播。角度相位匹配有两种方式，第一类和第二类位相匹配。两者的主要差别是前者的两个入射基波波矢 k_1，k_2 同是寻常光或非寻常光波，而后者则是一个为寻常光，另一个为非寻常光波。

对于负单轴晶体，第一类位相匹配是基波在晶体内作为寻常光，二次谐波作为非寻常光波，所以又称 o + o→e 的位相匹配方式。或者说，由两个 o 光基波光子在非线性介质中湮灭，产生一个 e 光子二次谐波的位相匹配。这时的位相匹配条件是

$$n_e(2\omega,\theta_m)=n_o(\omega) \tag{6.4-6}$$

式中，n_e 和 n_o 分别为非寻常光和寻常光折射率，θ_m 是位相匹配角。

第二类位相匹配是基波 k_1 和 k_2 中一个作为非寻常光，另一个作为寻常光，产生出来的二次谐波是非寻常光波的位相匹配，它又称 o + e→e 的位相匹配。该位相匹配的条件是

$$n_e(2\omega,\theta_m)=\frac{1}{2}[n_e(\omega,\theta_m)+n_0(\omega)] \tag{6.4-7}$$

对于正单轴晶体，第一类位相匹配是二个入射基波 k_1 和 k_2 作为非寻常光波，生成的二次谐波是寻常光波的位相匹配技术，或者说是 e + e→o 的位相匹配。位相匹配的条件是

$$n_o(2w)=n_e(w,\theta_m) \tag{6.4-8}$$

第二类位相匹配是基波 k_1 和 k_2 中一个是寻常光波，另一个是非寻常光波，生成的谐波是寻常光波的位相匹配技术，或者说是 o + e→e 的位相匹配。位相匹配条件是

$$n_o(2w)=\frac{1}{2}[n_e(w,\theta_m)+n_o(\omega)] \tag{6.4-9}$$

第一类位相匹配要求是平面偏振光入射，第二类位相匹配则是线偏振光或非线偏振光均可以实现位相匹配。一般来说，采用第二类位相匹配时，比采用第一类位相匹配获得更

高的倍频效率。

对于负单轴晶体，第一类位相匹配的位相匹配角 θ_m 由下式给出

$$\sin^2\theta_m = \frac{[n_o(\omega)]^{-2} - [n_o(2\omega)]^{-2}}{[n_e(2\omega)]^{-2} - [n_o(2\omega)]^{-2}} \quad (6.4\text{-}10)$$

第二类位相匹配的位相匹配角 θ_m 由下式给出

$$\left[\frac{\cos^2\theta_m}{n_o^2(2\omega)} + \frac{\sin^2\theta_m}{n_e^2(2\omega)}\right]^{-\frac{1}{2}} = \frac{1}{2}\left\{n_o(\omega) + \left[\frac{\cos^2\theta_m}{n_o^2(\omega)} + \frac{\sin^2\theta_m}{n_e^2(\omega)}\right]^{\frac{1}{2}}\right\} \quad (6.4\text{-}11)$$

对于正单轴晶体，采用第一类位相匹配时，位相匹配角 θ_m 由下式给出

$$\sin^2\theta_m = \frac{[n_o(2\omega)]^{-2} - [n_o(\omega)]^{-2}}{[n_e(\omega)]^{-2} - [n_o(\omega)]^{-2}} \quad (6.4\text{-}12)$$

采用第二类位相匹配时，位相匹配角 θ_m 由下式给出

$$\sin^2\theta_m = \frac{\{n_o(\omega)/[2n_o(2\omega) - n_o(\omega)]\}^2 - 1}{[n_o(\omega)/n_e(\omega)]^2 - 1} \quad (6.4\text{-}13)$$

由于入射光有一定的发散角，或者由于实验条件的限制，使得入射光束不能准确地取由上面给出的诸计算所得的相位匹配角 θ_m 值。当偏离 θ_m 角度 $\Delta\theta$ 时，相应地将引起一定数量的相位失配量 Δk。

对于光学负单轴晶体，采用第一类相位匹配时的 Δk 为

$$\Delta k = -\left\{\frac{\omega}{c}n_o^3(\omega)[n_e^{-2}(2\omega) - n_o^{-2}(2\omega)]\sin 2\theta_m\right\}\Delta\theta \quad (6.4\text{-}14)$$

采用第二类相位匹配时的 Δk 为

$$\begin{aligned}\Delta k &= -\frac{\Delta\theta\omega}{c}\left\{-\frac{1}{2}n_e^3(\omega,\theta_m)[n_e^{-2}(\omega) - n_o^{-2}(\omega)] + n_e^3(2\omega,\theta_m)[n_e^{-2}(2\omega) - n_o^{-2}(2\omega)]\right\}\sin 2\theta_m \\ &\approx -\Delta\theta\left\{\frac{\omega}{2c}n_o^3(\omega)[n_e^{-2}(\omega) - n_o^{-2}(2\omega)]\sin 2\theta_m\right\}\end{aligned}$$

式中，n_o 和 n_e 分别为寻常光和非寻常光折射率。

对于光学正单轴晶体，采用第一类相位匹配时

$$\Delta k = -\left\{\frac{\omega}{c}n_e^3(\omega,\theta_m)[n_e^{-2}(\omega) - n_o^{-2}(\omega)]\sin 2\theta_m\right\}\Delta\theta \quad (6.4\text{-}15)$$

采用第二类相位匹配时

$$\Delta k = -\left\{\frac{\omega}{2c}[2n_o(2\omega) - n_o(\omega)][n_e^{-2}(\omega) - n_o^{-2}(\omega)]\sin 2\theta_m\right\}\Delta\theta \quad (6.4\text{-}16)$$

位相匹配量 Δk 随失配角 $\Delta\theta$ 线性增加，对角度的变化很灵敏。当基波与二次谐波之间的位相失配量 Δk 达到 $2\pi/L$（L 是相互作用长度）时，二次谐波功率与 Δk 的关系曲线上出现第一个极小值。引起位相失配量 $\Delta k = 2\pi/L$ 相对应的失配角 δ_θ，称为最大允许失配角。对于角度位相匹配，δ_θ 为

$$\delta_\theta = \frac{\lambda}{L}[n_o(2\omega) - n_e(2\omega)]^{-1}\sin^{-1}2\theta_m \quad (6.4\text{-}17)$$

1.6　温度位相匹配

又称 90°位相匹配、非临界位相匹配。这是指让非线性晶体的光轴与入射基波光束间的夹角为 90°，通过改变晶体的温度实现位相匹配的技术。为了达到位相匹配晶体需要保持的温度称为匹配温度。采用这种位相匹配方式时，二次谐波和基波在晶体内共线传播，不发生分离。还有一个优点是可以放宽对基波光束发散角的要求。表 6.4-1 列出了几种常用非线性晶体的位相匹配温度（材料组分不同，相应的位相匹配温度会有差异）。

表 6.4-1　几种常用非线性光学晶体的位相匹配温度

非线性晶体	分子式	基波波长 /μm	位相匹配温度/℃	容许偏差 /℃·m
KDP	KH_2PO_4	1.66 0.514 5	23 −13.7	3.5×10^{-2} 3.5×10^{-2}
KDP	KD_2PO_4	1.06 0.694 3 0.532	20 25 40.6	6.7×10^{-2} 6.7×10^{-2} 6.7×10^{-2}
ADP	$NH_4H_2PO_4$	1.06 0.694 3 0.532 0.514 5 0.501 7	23 23 50 −10.2 −68.2	0.8×10^{-2} 0.8×10^{-2} 0.8×10^{-2} 0.8×10^{-2} 0.8×10^{-2}
CDA	$CsDAsO_4$	1.06	−100	6×10^{-2}
碘酸锂	$LiIO_3$	0.694 3	23	
铌酸锂	$LiNbO_3$	1.06 1.15	−8 ~ 165 169 ~ 281	
硫化汞	HgS	1.06	23	
硒	Se	10.6	23	
碲	Te	10.6 10.2	23 23	
KTP	$KTiOPO_4$	1.06	23	$<50\times10^{-2}$
BNN	$Ba_2NaNb_5O_{15}$	1.06	−100	0.6×10^{-2}

采用 90°位相匹配时，需要将晶体保持在一个精确的温度中，温度发生变化将引起位相失配。在二次谐波功率与晶体温度变化曲线上，以极大的谐波功率与第一个极小值之间相当的温度差定义为最大允许失配温度 δ_T，它近似地等于二次谐波功率－晶体温度曲线半极大值处的全宽度。光学负单轴晶体和正单轴晶体的第一、第二类位相匹配的允许失配温度 δ_T 分别为：

对于光学负单轴晶体，采用第一类位相匹配

$$\delta_T \approx \left(\frac{\pi c}{L\omega}\right)\left|\frac{\partial}{\partial T}[n_o(\omega) - n_e(2\omega,\theta_m)]\right|^{-1} \quad (6.4\text{-}18)$$

采用第二类位相匹配

$$\delta_T \approx \left(\frac{2\pi c}{L\omega}\right)\left|\frac{\partial}{\partial T}[n_e(\omega,\theta_m) + n_o(\omega) - n_e(2\omega,\theta_m)]\right|^{-1} \quad (6.4\text{-}19)$$

对于光学正单轴晶体，采用第一类位相匹配

$$\delta_T \approx \left(\frac{\pi c}{L\omega}\right)\left|\frac{\partial}{\partial T}[n_e(\omega,\theta_m) - n_o(2\omega)]\right|^{-1} \quad (6.4\text{-}20)$$

采用第二类位相匹配

$$\delta_T \approx \left(\frac{2\pi c}{L\omega}\right)\left|\frac{\partial}{\partial T}[n_e(\omega,\theta_m) + n_o(\omega) - n_o(2\omega)]\right|^{-1} \quad (6.4\text{-}21)$$

允许失配温度和使用的晶体长度 L 有关。所以，通常是以 $\delta_T\cdot L$ 为材料的特征量。如前所述温度位相匹配又称 90°位相匹配，由于入射基频光束有一定的发散角，或者由于其他原因，使得基波的入射角偏离 90°（设偏离量为 $\Delta\theta$），由此引起出现位相失配量 Δk 的值分别为，对于光学负单轴晶体，采用第一类位相匹配时：

$$\Delta k=-\left\{\frac{\omega}{c}n_e^3(2\omega)[n_e^{-2}(2\omega)-n_o^{-2}(2\omega)]\right\}\Delta\theta^2 \quad (6.4\text{-}22)$$

采用第二类位相匹配时：

$$\begin{aligned}\Delta k &= -\frac{\omega}{c}\left\{-\frac{1}{2}n_e^3(\omega)[n_e^{-2}(\omega)-n_o^{-2}(\omega)] + n_e^3(2\omega)[n_e^{-2}(2\omega)-n_o^{-2}(2\omega)]\right\}\Delta\theta^2\\ &= \frac{-\omega}{2c}n_o^3(\omega)[n_e^{-2}(2\omega)-n_o^{-2}(2\omega)]\Delta\theta^2\end{aligned} \quad (6.4\text{-}23)$$

对于光学正单轴晶体，采用第一类位相匹配时：

$$\Delta k=-\frac{\omega}{c}n_e(\omega)[n_e^{-2}(\omega)-n_o^{-2}(\omega)]\Delta\theta^2 \quad (6.4\text{-}24)$$

采用第二类位相匹配时：

$$\Delta k=-\frac{\omega}{2c}[2n_e(2\omega)-n_o(\omega)][n_e^{-2}(\omega)-n_o^{-2}(\omega)]\Delta\theta^2 \quad (6.4\text{-}25)$$

对于90°位相匹配，最大允许失配角 δ_θ 由下式给出

$$\delta_\theta=\left\{\frac{\lambda}{2L[n_o(2\omega)-n_e(2\omega)]}\right\}^{\frac{1}{2}} \quad (6.4\text{-}26)$$

1.7 光学混频

光学混频是指几种单色相干光在非线性介质内发生耦合作用，并同时发射出另外一种频率相干光的现象。按照发生耦合相互作用所基于的非线性电极化率的阶次，又分三波混频、四波混频和多波混频。在电偶极矩近似下，三波混频过程只能发生在没有中心对称的各向异性光学晶体，而在各类光学介质中（包括有中心对称的和各向同性的介质）都可以发生四波混频过程

1）光学和频　也称频率上转换。频率 ω_{ir} 的红外辐射，与频率 ω_p 的泵浦光同时通过非线性晶体，在满足位相匹配条件下，将产生频率 $\omega_{up}=\omega_{ir}+\omega_p$ 的光波。当泵浦光是可见光波段或近红外波段时，得到频率 ω_{up} 也是可见光或近红外波段。

频率上转换的主要实用价值是它可提供一种可以比较灵敏地探测红外光信号的方法。一般来说，已有的光电探测器对红外辐射的探测灵敏度比较低，响应时间也比较慢。把待测的红外辐射与高强度的可见光激光在非线性晶体中混合，通过频率上转换效应，就把待测的红外辐射转换成可见光辐射。这样，便可以采用灵敏度比较高、响应时间比较快的可见光探测器，比如光电倍增管或光电二极管等来检测它们。利用频率上转换效应也可以使我们利用输出功率比较高的近红外激光器，如 Nd:YAG 激光器、钕玻璃激光器等，产生频率可调谐的可见光强激光。例如，利用千瓦级钕玻璃激光在 KDP 晶体上作频率上转换，可以获得调谐范围在 482.0～579.0 nm，激光功率达 0.1 kW 的可见光激光。

2）光学差频　频率 ω_1、ω_2 两束光同时通过非线性晶体，在满足位相匹配条件下，产生频率 $\omega_3=\omega_1-\omega_2$ 的相干光的非线性光学现象。它是用来获得远红外相干光的一种重要途径。

1.8 光学参量放大和参量振荡

一束频率（ω_p）和强度比较高的激光束（以下称泵浦光束）与一束频率（ω_s）及强度较低的光束（以下称信号波）同时通过非线性介质，由于差频效应将产生频率为 $\omega_i=\omega_p-\omega_s$ 的光波（空闲波），当此光波在晶体中传播时，又与泵浦光混频，产生频率为 $\omega_p-\omega_i=\omega_s$ 的光波。若此新产生的频率为 ω_s 光波与原来频率也为 ω_s 的信号波之间满足位相匹配的条件，则原来的 ω_s 信号光波在损耗泵浦光波功率的作用下得到放大。这个非线性光学现象称为光学参量放大。

如果把非线性介质放在光学共振腔内，让泵浦光波、信号光波及空闲光波（或者只有其中一种光波）多次往返通过非线性介质，当信号光波和空闲光波由于参量放大得到的增益大于它们在共振腔内的损耗时，便在共振腔内形成激光振荡。这就是光学参量振荡器。在实际的光学参量振荡器中，并不要求从外界输出一定强度的信号波，它可以是非线性介质内由自发辐射产生的。

1.9 三阶非线性光学效应

频率 ω 的激光入射到非线性光学晶体，通过晶体的三阶非线性电极化效果的作用，产生频率三倍于基波频率的相干光，形成三阶非线性光学效应。可由 $P_{(3\omega)}=\chi^{(3)}EEE$ 表示。只有在基波和三次谐波波矢满足位相匹配条件时，产生的三次谐波的功率才比较高，位相匹配条件可以由折射率匹配条件表示，即

$$n_1(\omega)=n_3(3\omega) \quad (6.4\text{-}27)$$

式中 $n_1(\omega)$ 是非线性介质对基波的折射率，$n_3(3\omega)$ 是对三次谐波的折射率。

产生三次谐波对非线性介质的要求，与对产生二次谐波的要求大不相同。原则上各向同性的介质，比如气体、液体、液晶、玻璃等，以及各类晶体均可产生三次谐波，通常用得最多的是气体介质。因为三阶非线性极化率一般很小，比二阶非线性极化率小几个数量级。因此，三次谐波的强度比二次谐波还弱得多。为了得到比较强的三次谐波，需要选择三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 比较大的介质，或者利用共振增强效应增大 $\chi^{(3)}$（比如，利用双光子增强效应，可使三次谐波强度增强 10^4 倍）。

基波能量向三次谐波的强度转换效率主要由基波功率密度、位相匹配状况、共振增强状况等因素决定。在通常的实验条件下，转换效率为 $10^{-5}\sim10^{-3}$ 量级，在较好的实验条件下，可以获得 $10^{-2}\sim10^{-1}$ 的效率。

当由三种频率的基频光入射到非线性光学晶体时，其三阶非线性效应可表示为

$$P_{i(\omega_4)}=\chi^{(3)}_{i,j,k,l}(\omega_1,\omega_2,\omega_3,\omega_4)E_j(\omega_1)E_k(\omega_2)E_l(\omega_3) \quad (6.4\text{-}28)$$

式中，$E_j(\omega_1)$，$E_k(\omega_2)$，$E_l(\omega_3)$ 分别为三种入射的基频光的光频电场分量，$P_i^{(3)}(\omega_4)$ 是这三个光波相互耦合产生的频率为 ω_4 的电极化强度，$\chi_{i,j,k,l}(\omega_1,\omega_2,\omega_3,\omega_4)$ 为此时的三阶非线性极化率。在一般情况下

$$\omega_4=\omega_1\pm\omega_2\pm\omega_3 \quad (6.4\text{-}29)$$

由于参与作用的是频率为 ω_1，ω_2 和 ω_3 三种光波，因而由三种光波相互作用出现第四种频率 ω_4 的极化波，并辐射出同频率的光波，这一现象称为四波混频效应。由此可知3倍频的发生是四波混频一般现象的特殊情况。式（6.4-39）表示三阶非线性光学效应还可产生和频和差频。

1.10 光折变效应

晶体的折射率随光频电场作用而发生变化的效应，称为光折变效应，该晶体也称之为光折变晶体。光折变效应包含下述三个过程：

① 介质晶体吸收入射光子，在光频电场作用下，使介质内电荷受激发生迁移（漂移，扩散和跳跃等）。

② 受激电荷的迁移造成电荷分布的改变，建立空间电荷场。强度约为 10^5 m/V。

③ 空间电荷场通过介质晶体的线性电光效应使其折射率受到调制。因此，产生光折变效应的必要条件是介质对光有吸收，介质中存在可流动的光生载流子以及介质必须具有大的线性电光系数。

光折变晶体的几个重要性能参数。

1）光折变灵敏度　光折变灵敏度的定义是吸收单位能量密度引起材料折射率的改变，影响光折变灵敏度的因素有：材料的电光系数，电光系数越大，其灵敏度越高；电荷受激量子效率，量子效率越大光折变的灵敏度越高。

2）光折变动态范围　光折变晶体的动态范围是指光场所导致的折射率变化的最大范围。它决定给定厚度晶体可实现的最大衍射效率以及在给定的体积内所能记录的不同全息光栅的数目。

决定光折变晶体的动态范围的主要因素是缺陷中心的密度及其所形成的空间电荷场。此外，光折变晶体动态范围还与电荷的输运机制有关：当电荷的输运以扩散为主要机制时，仅与材料的电光系数与主折射率有关；当以光电导为主要机制时，仅与晶体的折射率和外加电场的强度有关；当以光伏效应为主要机制时，仅与晶体材料的光伏迁移长度有关。

3）光折变效应的响应时间　光折变效应的响应时间是指在光频电场作用下，建立折射率光栅所需要的时间。光折变效应响应时间与光场的强度有关，增加光场强度可以提高晶体的光折变响应速率；光激发电荷的量子效率越大，晶体的介电弛豫时间越小，晶体的光折变响应速度就越快。

4）光折变效应的分辨率　因为光折变材料绝大部分是单晶，其空间分辨率原则上只受陷阱间距离的限止。折射率变化 2×10^{-5}，光栅空间为 1 μm 所要求的陷阱密度为 $10^{15}/\text{cm}^3$，陷阱间的距离为 100 nm，比折射率光栅空间小一个数量级。因此，全息图像能被清楚地记录下来，但可能会有被俘获电子的统计波动引起的噪声。较小的折射率光栅空间的噪声较重。在陷阱有限的情况下，较小的折射率光栅空间导致较低的折射率改变。因此，掺入杂质就显得十分重要。杂质浓度超过 $10^{18}/\text{cm}^3$ 是很容易实现的，其陷阱间的距离为 10 nm，对全息应用而言这将已是足够的了。

2　磷酸盐晶体

2.1　磷酸二氢钾晶体

化学式为 KH_2PO_4，简式为 KDP，属四方晶系，空间群 $D_{2d}^{12}-I\bar{4}2d$。晶格常数为 $a=b=0.744\,5$ nm，$c=0.697\,7$ nm，无色透明，密度为 2.34 g/cm³，熔点为 257.6℃，易溶于水。KDP 是一种电光晶体，是一种以离子键为主的多键型晶体，在其结构中 P 原子和 O 原子之间存在着强烈极化作用，并以共价键结合成 PO_4 基团，P 原子处于由氧原子构成的正四面体格位。有的相邻的 PO_4 正四面体中的氧原子间以氢键相联结。在 KDP 晶体结构中虽然存在共价键和氢键，但 KDP 晶体仍被认为是由（H_2PO_4）与 K^+ 组成的离子晶体。图 6.4-1 为 KDP 晶体结构

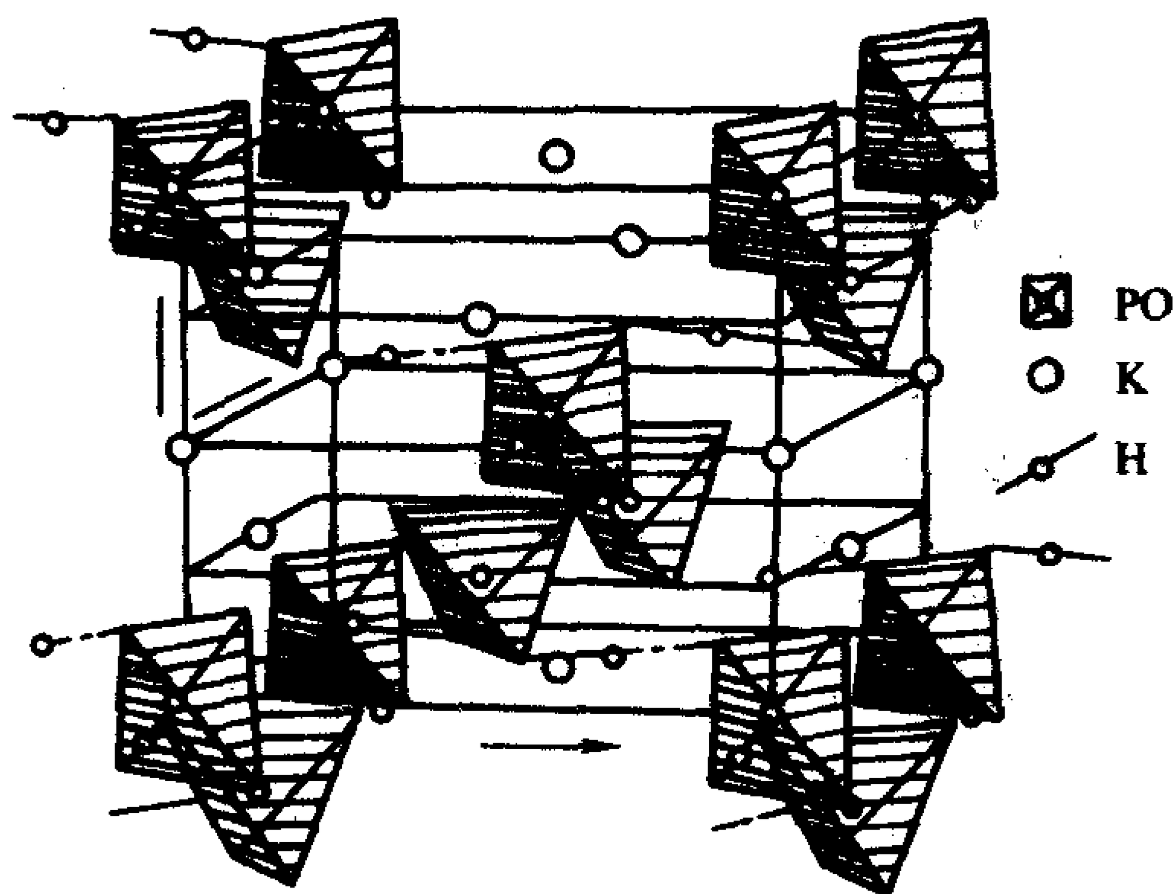


图 6.4-1　KDP 结构图

KDP 晶体的主要用途：

① 电光调制器、偏光器等。

② 电光 Q 开关、并与激光器构成调 Q 激光器，产生脉冲激光。

③ 激光倍频元件，可对 1.064 μm 波长激光实现二倍频、三倍频和四倍频。非线性光学系数是一般晶体非线性光学系数的参比标准。

④ 高激光损伤阈值，特大尺寸的 KDP 晶体可用于高功率激光系统，在受控热核反应，模拟核爆炸等重大技术上得到应用。

KDP 晶体的线性，非线性光学和电光性质：

① 光性：负光性单轴晶体；

② 透光波段：0.176 5 ~ 1.7 μm；

③ 折射率色散公式（Sellmeier 方程）

$$n_i = A_i + \frac{B_{i1}}{\lambda^2 - B_{i2}} + \frac{C_{i1}\lambda^2}{\lambda^2 - C_{i2}}$$

式中，λ 为入射光波波长；i 代表寻常光（o 光）和非寻常光（e 光）；A_i，B_{i1}，B_{i2}，C_{i1} 和 C_{i2} 都是待定常数。表 6.4-2 为 KDP 在 25℃时及不同波长的折射率。

表 6.4-2　25℃时 KDP 晶体的折射率

$\lambda/\mu m$	n_o	n_e
0.213	1.602 8	1.547 0
0.266	1.559 3	1.509 9
0.355	4.531 1	1.485 8
0.532	1.512 3	1.470 5
0.694	1.505 0	1.465 3
1.064	1.493 8	1.459 9

④ KDP 晶体的电光系数：KDP 晶体属 $\bar{4}2$ m 晶类，$\bar{4}2$ m 晶类纵向半波电压与电光系数有如下关系：

$$(V_{1/2})_{纵} = \frac{\lambda}{2n_0\gamma_{63}}$$

式中，$V_{1/2}$ 纵向半波电压；λ 为入射波长；n_o 为入射光的寻常光折射率；γ_{63} 为线性电光系数，所以测定了纵向半波电压，便能确定线性光电系数 γ_{63}。KDP 晶体的半波电压 V_π 值 = 7.45 kV（5 500 Å）其电光系数为：

$$\gamma_{63}^{\delta} = -10.5\times10^{-12}\ \text{m/V}$$

$$\gamma_{63} = 9.7\times10^{-12}\ \text{m/V}$$

$$\gamma_{41}^{\delta} = 8.6\times10^{-12}\ \text{m/V}$$

式中，γ 上角的 δ 表示晶体应力为零，s 表示应变为零。

⑤ KDP 晶体的位相匹配角和非线性光学系数　KDP 晶体是负光性单轴晶体，根据负光性单轴晶体可解得位相匹配角 θ_m 公式，求得的位相匹配角列于表 6.4-3。

表 6.4-3　KDP 晶体的位相匹配角

相位匹配类型	基频光波长/μm	θ_m
Ⅰ	0.524 5	90°
Ⅰ	0.694 3	50.4 ± 1°
Ⅰ	1.06	41.5°
Ⅰ	1.70	58.5°
Ⅱ	0.732	90°
Ⅱ	1.064	59.1°
Ⅱ	1.70	83.2°

KDP 的非线性光学系数：

d_{36}（1.064 μm）=（3.9 ± 0.1）$\times10^{-13}$ m/V

d_{36}（0.632 8 μm）= 7.1×10^{-13} m/V

d_{36}（1.31 8 μm）$=6.0\times10^{-13}$ m/V

2.2 磷酸二氘钾晶体

KDP晶体中的氢原子被氘原子（D）置换，KDP晶体就变为K（$H_{1-x}D_x)_2PO_4$ 晶体，简称DKDP。DKDP有两种晶型，一种为四方相，对称性与KDP晶体相同，另一种为单斜相，空间群为 $C_2^2-P2_1$，晶格常数为 $a=(0.737\pm0.001)$ nm，$b=(0.147\ 3\pm0.01)$ nm，$c=(0.714\pm0.001)$ nm，$\beta=92.0°$，单斜晶相无使用价值，而且是生长四方相DKDP晶体主要困难之一。所以，一般指氘化KDP晶体专指四方相DKDP晶体。其主要用途同KDP晶体。

DKDP晶体的线性，非线性和电光性质：

① 光性：负光性单轴晶；

② 氘含量：大于95%；

③ 透光波段：0.2～2.0 μm；

④ 折射率色散公式（Sellmeier）

$$n_o^2=1.661\ 145+\frac{0.586\ 015\lambda^2}{\lambda^2-0.060\ 19}+\frac{0.691\ 194\lambda^2}{\lambda^2-30}$$

$$n_e^2=1.687\ 499+\frac{0.447\ 51\lambda^2}{\lambda^2-0.017\ 037}+\frac{0.596\ 212\lambda^2}{\lambda^2-30}$$

DKDP晶体折射率按上式根据不同的入射波长计算

⑤ DKDP晶体的电光系数

半波电压：$V_\pi=3-5$ kV（$\lambda=6\ 328$ Å），$\gamma_{63}=26.4\times10^{-12}$ m/V

⑥ DKDP的位相匹配角和非线性光学系数见表6.4-4。

表6.4-4 DKDP的位相匹配角和非线性光学系数

相位匹配类型	基频光波长/μm	θ_m
I	0.532	52°
I	1.064	37°
I	1.064	53.5°
II	1.056	90°

与KDP晶体比较，DKDP晶体的半波电压低于KDP晶体，使其电光系数大于KDP晶体，而且DKDP晶体的透光波段要宽于KDP晶体。

KDP和DKDP晶体分别从水和重水溶液中生长，晶体生长的驱动力为溶液的过饱和度。由于KDP和DKDP晶体在水中和重水中的溶解度和溶解度温度系数都比较大，而且KDP和DKDP溶液的亚稳区比较宽，所以采用水溶液缓慢降温法可生长光学质量高的晶体。用这种方法生长小尺寸，高质量的KDP和DKDP晶体的工艺已臻尽完善。但是其生长速度慢的特点（1～2 mm/d），使生长周期很长，给发展大尺寸、高光学质量的晶体带来一定的困难。因此，在发展惯性压缩核聚变技术的推动下，发展快速生长大尺寸，高光学质量KDP和DKDP晶体的技术成为KDP和DKDP晶体生长研究的重要方向。至20世纪90年代末，在大过饱和度条件下，使（101）面生长速度与（100）面生长速度相当，以点籽晶实现了生长速度从1～2 mm/d提高到10 mm/d。以快速生长技术，用52 d时间已能够生长得到尺寸为66×53×58 cm^3，质量达318 kg的KDP晶体。

在降温法生长DKDP晶体时，四方相晶体生长过程中有时会发生相变或出现单斜相，此时四方相晶体就很难继续生长。为了在较高的起始温度下生长四方相DKDP晶体而又不受单斜相的干扰，应测定不同含氘量溶液单斜相第二溶解度曲线与四方相相变温度。由此来确定四方相DKDP晶体的生长条件。

此外，水溶液降温法生长KDP和DKDP晶体时，溶液的过饱和度和pH值，原料中的 Cr^{3+}，Fe^{3+} 和 Al^{3+} 等微量杂质都会影响晶体的生长速度和习性，从而影响晶体尺寸和质量。

2.3 磷酸钛氧钾晶体

磷酸钛氧钾晶体，化学式为 $KTiOPO_4$，简称KTP晶体。属正交晶系，空间群为 $C_{2v}^9-P_{na2_1}$，晶格常数为 $a=1.280\ 9$ nm，$b=0.642\ 0$ nm，$c=1.060\ 4$ nm，每个晶胞中含有两组不等效的 $KTiOPO_4$ 分子，晶胞中的分子数 $Z=8$，KTP晶体在1 150℃时开始分解，密度为2.945 g/cm^3，硬度为5，比热容为0.726 1 J/（g·K）。图6.4-2为KTP晶胞在［010］方向上的投影。由该投影图可知KTP晶体的基本骨架是由 TiO_6 八面体和 PO_4 四面体在三维空间交替联结而成的，形成……—PO_4—TiO_6—PO_4—TiO_6……的阵列。在 TiO_6 八面体的六个Ti—O键中，对角的二个Ti—O键一长一短，它们不与任何的 PO_4 基团相连，只与临近的其他两个 TiO_6 八面体各共用一氧原子，并以这种方式把 TiO_6 八面体联结起来，形成链条。这些Ti—O键的长短交替相连的结构特征正是KTP晶体有大的非线性系数的主要原因。

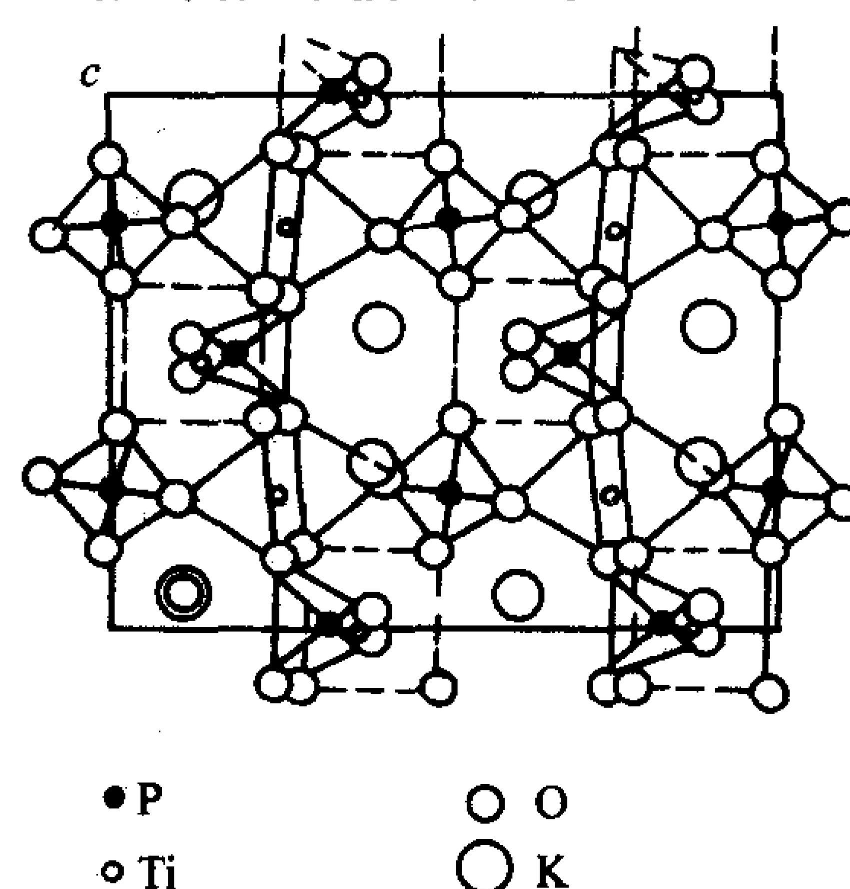


图6.4-2 KTP结构图

KTP晶体的主要用途是利用其非线性光学性质，实现1.06 μm激光的倍频输出，提供高功率的绿色激光光源，在卫星测距，海底通讯，激光雷达，激光加工，全息摄影等方面得到应用，此外还可以用于参量振荡，混频和光波导等器件。

KTP晶体的主要性质如下：

① 光性：正光性双轴晶体，$2V_z=43°19'$（$\lambda=530$ μm）

② 透光波段：0.35～4.5 μm；在1.06 μm处的吸收损耗小于1%/cm。

③ 折射率色散公式：

$$n_x^2=2.104\ 68+\frac{0.893\ 42\lambda^2}{\lambda^2-0.044\ 38}-0.010\ 36\lambda^2$$

$$n_y=2.145\ 59+\frac{0.876\ 29\lambda^2}{\lambda^2-0.048\ 5}-0.011\ 73\lambda^2$$

$$n_z^2=1.944\ 6+\frac{1.361\ 7\lambda^2}{\lambda^2-0.047}-0.014\ 91\lambda^2$$

图6.4-3为KTP晶体折射率随波长的关系，KTP晶体折射率随温度的变化很小，而双折射率几乎与温度无关。指定的晶体物理轴 XYZ 分别对应于晶体学轴 a，b，c，由上述关系式，可计算得到不同入射波长的折射率。

④ KTP晶体的位相匹配角

高温溶液法生长的KTP晶体II类位相匹配角：

当基波光波长 $\lambda=1.064$ μm，倍频输出0.532 μm时，$\theta=90°$，$\phi=21°\sim23°$。

当基波光波长 $\lambda=1.32$ μm，倍频输出0.66 μm时，$\theta=49°$，$\phi=90°$。

水热法生长的KTP晶体II类位相匹配角：

当基波光波长 $\lambda=1.064$ μm，倍频输出0.532 μm时，$\theta=90°$，$\phi=26°$。

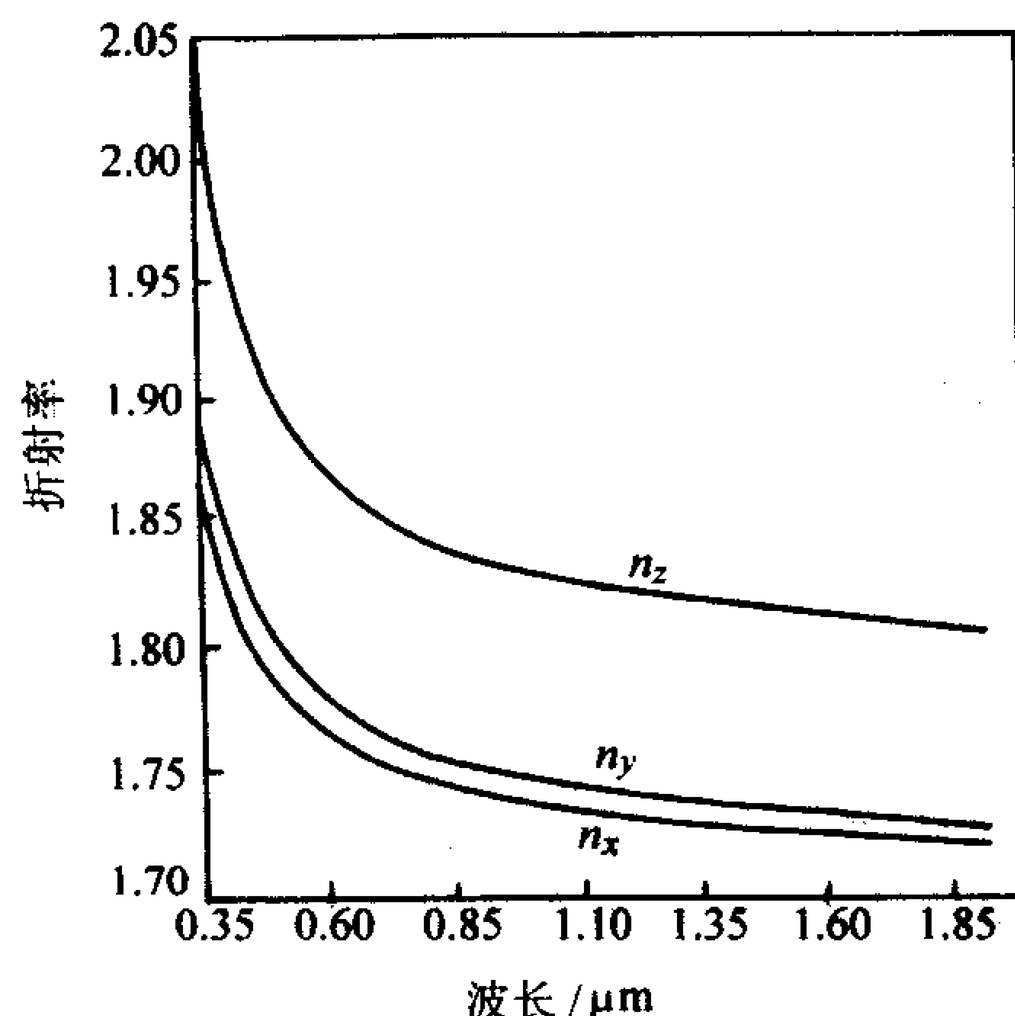


图 6.4-3 KTP 折射率与波长的关系

当基波光波长 $\lambda = 1.32\ \mu m$，倍频输出 0.66 μm 时，$\theta = 40°$，$\phi = 90°$。

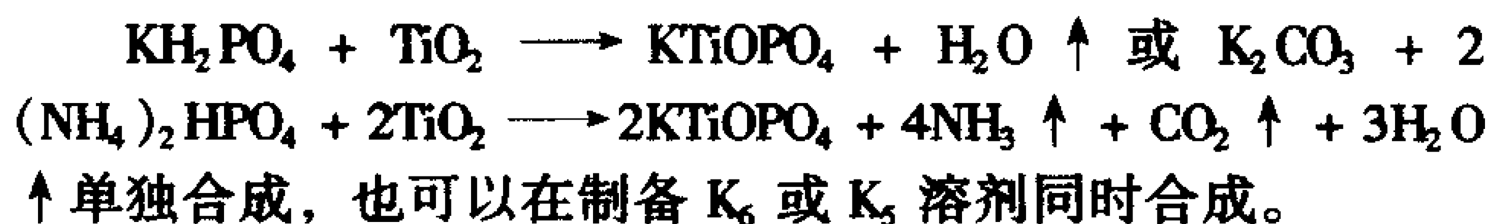
⑤ 非线性光学系数

$$d_{31} = \pm 6.5 \times 10^{-12}\ m/V$$
$$d_{32} = \pm 5 \times 10^{-12}\ m/V$$
$$|d_{33}| = 13.7 \times 10^{-12}\ m/V$$
$$d_{24} = \pm 7.6 \times 10^{-12}\ m/V$$
$$d_{15} = \pm 6.1 \times 10^{-12}\ m/V$$

KTP 晶体大约在 1 150℃时开始分解，所以不可能用同成分熔化的生长方法来生长 KTP 晶体，也就排除了提拉法和坩埚下降法生长 KTP 晶体的可能性，生长 KTP 晶体主要有两种方法：①水热法；②熔盐法。

水热法生长 KTP 晶体是在黄金衬里的高压釜中进行，根据不同的助溶剂，可采用的温度范围为 300 ~ 600℃，压力约为 1 800 kg/cm²。高压釜由特殊钢材制成，可根据需要制成符合要求的尺寸。黄金套里有籽晶架，下部还有多孔隔板，多孔隔板把衬套分成二部分，即培养料溶解区和晶体生长区。当 KTP 培养料放入衬套底部，籽晶置于顶部，再加上助熔剂和水之后，就把黄金衬套焊封起来，并放入高压釜。在衬套和高压釜之间的空隙里加纯水，然后把高压釜密封。然后，在合适的温度控制方法（温差法，降温法或等温法）和压力下就能生长出 KTP 晶体。生长周期一般为 5 ~ 6 周，生长速度为每星期 1 ~ 1.5 mm。用水热法生长的 KTP 晶体光学完整性较高，但在 3 600 cm^{-1} 和 2 900 cm^{-1} 处有 OH^- 吸收带。

熔盐法就是用熔态盐类做溶剂，让 KTP 晶体慢慢从高温溶液中析晶出来长成单晶。用作溶剂的盐类一般为 $2KPO_3 \cdot K_4P_2O_7$ 或 $KPO_3 \cdot K_4P_2O_7$（简称 K_6 和 K_5）。这些溶剂可单独使用，也有加入 PbF_2 或 KF 添加剂经改性后使用。KTP 原料可根据化学反应式


$KH_2PO_4 + TiO_2 \longrightarrow KTiOPO_4 + H_2O\uparrow$ 或 $K_2CO_3 + 2(NH_4)_2HPO_4 + 2TiO_2 \longrightarrow 2KTiOPO_4 + 4NH_3\uparrow + CO_2\uparrow + 3H_2O\uparrow$ 单独合成，也可以在制备 K_6 或 K_5 溶剂同时合成。

具体生长 KTP 晶体可以有几种不同熔盐法的生长工艺：①顶部籽晶熔盐法；②坩埚加速旋转方法；③坩埚底部定位冷却成核法；④恒定温差溶质输运法。这些工艺方法中都以铂坩埚为盛料容器，熔盐法的高温范围在 700 ~ 900℃间，生长速率为每周 1 ~ 2 mm。

3 α-碘酸锂晶体

化学式 α-$LiIO_3$，简式为 LI，属六方晶系，空间群为 $C_6^6 - Pb_3$，晶格常数为 $a = 5.481$ Å，$c = 5.171$ Å，密度为 4.502 g/cm³，熔点为 420℃，常压下低于 230℃是稳定的，溶解度 20℃时为 78 g，50℃时为 76 g。α-$LiIO_3$ 晶体是一种非铁电型极性晶体，具有非线性光学效应，可用于激光倍频，实现 YAG:Nd^{3+} 激光的绿光输出和 $Al_2O_3:Cr^{3+}$ 激光的紫外光输出，也可以用于参量振荡和放大。α-$LiIO_3$ 晶体也是一个性能优良的压电晶体，适用于制作宽带换能器，也能在声光偏转及超声探测等方面得到应用。

（1）α-$LiIO_3$ 晶体的主要性质

① 光性：负光性单轴晶，

② 透光波段：0.3 ~ 5.5 μm。

③ 折射率色散公式：

$$n_o^2 = 2.083\ 648 + \frac{1.332\ 068\lambda^2}{\lambda^2 - 0.035\ 306} - 0.008\ 525\lambda^2$$
$$n_e^2 = 1.673\ 463 + \frac{1.245\ 229\lambda^2}{\lambda^2 - 0.028\ 224} - 0.003\ 641\lambda^2$$

$\lambda = 1.065\ \mu m$ 时，$n_o = 1.851\ 7$，$n_e = 1.716\ 8$

④ α-$LiIO_3$ 晶体的位相匹配角：

$\theta_m = 29.8°$ （$\lambda = 1.06\ \mu m$）

$\theta_m = 28.9°$ （$\lambda = 1.084\ 5\ \mu m$）

$\theta_m = 27.2°$ （$\lambda = 1.152\ 3\ \mu m$）

⑤ α-$LiIO_3$ 晶体的非线性光学系数：

$$d_{33}\ (2.13\ \mu m) = -6.41 \times 10^{-12}\ m/V$$
$$d_{33}\ (1.318\ \mu m) = -6.75 \times 10^{-12}\ m/V$$
$$d_{33}\ (1.06\ \mu m) = -7.02 \times 10^{-12}\ m/V$$
$$d_{31}\ (2.12\ \mu m) = -6.43 \times 10^{-12}\ m/V$$
$$d_{31}\ (1.318\ \mu m) = -6.82 \times 10^{-12}\ m/V$$
$$d_{31}\ (1.06\ \mu m) = -7.11 \times 10^{-12}\ m/V$$
$$d_{31}\ (0.694\ 3\ \mu m) = -8.41 \times 10^{-12}\ m/V$$
$$d_{15}\ (1.06\ \mu m) = -(5.53 \pm 0.3) \times 10^{-12}\ m/V$$

（2）α-$LiIO_3$ 晶体生长

α-$LiIO_3$ 在水中的溶解度较大，但它的溶解度温度系数变化较小，而且为负值，所以 α-$LiIO_3$ 晶体应采用恒温蒸发方法生长。控制溶剂水的蒸发速率，维持恒定的合适的过饱和度是生长优质 α-$LiIO_3$ 晶体的重要工艺参数。由于 β-$LiIO_3$ 晶体是 α-$LiIO_3$ 晶体的异构体，因此为了生长优质大尺寸的 α-$LiIO_3$ 晶体，必须抑制 β-$LiIO_3$ 晶体的生长。为了避免 β-$LiIO_3$ 晶体的出现。要测定 α-$LiIO_3$ 晶体和 β-$LiIO_3$ 两种晶体在水中的溶解度曲线和第二溶解度曲线。根据这些溶解度曲线，当溶液的温度低于 50℃时，β-$LiIO_3$ 晶体容易成核，当溶液的温度高于 50℃时，α-$LiIO_3$ 晶体容易成核，当二相共存于溶液时，α-$LiIO_3$ 晶体在低于 60℃时是稳定的，高于 60℃时，β-$LiIO_3$ 晶体是稳定的。所以选择在合适的温度（50 ~ 60℃）下进行恒温蒸发可以抑制 β-$LiIO_3$ 晶体出现，实现大尺寸 α-$LiIO_3$ 晶体的生长。

4 硼酸盐晶体

4.1 β-偏硼酸钡晶体

化学式 β-BaB_2O_4，简式为 β-BBO，是我国发现的一个非线性光学晶体。BaB_2O_4 的熔点为（1 095 ± 5）℃，相变的温度为（920 ± 10）℃，α-BaB_2O_4 是其高温相，具有对称中心，属三方晶系，空间群为 $R\bar{3}C$，晶格常数为 $a = b = 0.723\ 5$ nm，$c = 39.192$ Å，无倍频效应。β-BaB_2O_4 是其低温相，晶体不具对称中心，属三方晶系，空间群为 $R3$，取六方坐标系时，晶格常数为 $a = b = 1.253\ 2$ nm，$c = 1.271\ 7$ nm，$\alpha = \beta = 90°$，$\gamma = 120°$，每个单胞中的分子数 $Z = 6$。莫氏硬度为 4，密度为 3.85 g/cm³，比热容为 1.91 J/（cm·K），热胀系数为

$\alpha_{\perp c}$ (11) $=4\times10^{-6}$/K，$\alpha_{//c}$ (33) $=36\times10^{-6}$/K，热导率 $\sigma_{\perp c}$ (11) $=0.08$ W/ (m·K)，$\sigma_{//c}$ (33) $=0.8$ W/ (m·K)。

β-BaB_2O_4 晶体属于离子型晶体，晶体结构如图 6.4-4，是由 Ba^{2+} 和 $(B_3O_6)^{3+}$ 环交错组成层状阶梯式结构，阴离子 $(B_3O_6)^{3+}$ 环基本是平面状，基团平面垂直于三次轴。低温相硼氧环分布在 C 轴六个层上，每个硼氧环都有三个几乎与之等同高度的 Ba 原子围绕，Ba 原子处于非中心对称分布。β-BaB_2O_4 晶体结构是由孤立的 $(B_3O_6)^{3+}$ 基团有序堆积的结果，且其法线方向与晶格的 Z 轴平行，因此 β-BaB_2O_4 晶体为极性晶体。由于 Ba 原子的非中心对称分布改变了硼氧环电子云密度，导致晶体具有非线性效应。所以，β-BaB_2O_4 晶体可用于对多种激光（YAG:Nd^{3+}，Al_2O_3：Ti^{3+}，铜蒸气，Ar 离子，$Be_2Al_2O_4$：Cr^{3+}；Al_2O_3：Cr^{3+}）实现二次谐波输出。

对 Nd 激光（YAG:Nd^{3+}，钕玻璃）系统可实现二倍频，三倍频和四倍频激光输出。

β-BBO 晶体的主要性质如下：

① 光性：负光性单轴晶体。

② 透光波段：0.189～3.5 μm。

③ 折射率色散公式：

$$n_o^2=2.740\,5+\frac{0.018\,4}{\lambda^2-0.017\,9}-0.015\,5\lambda^2$$

$$n_e^2=2.373\,0+\frac{0.012\,8}{\lambda^2-0.015\,6}-0.004\,4\lambda^2$$

④ β-BBO 晶体的位相匹配角见表 6.4-5。

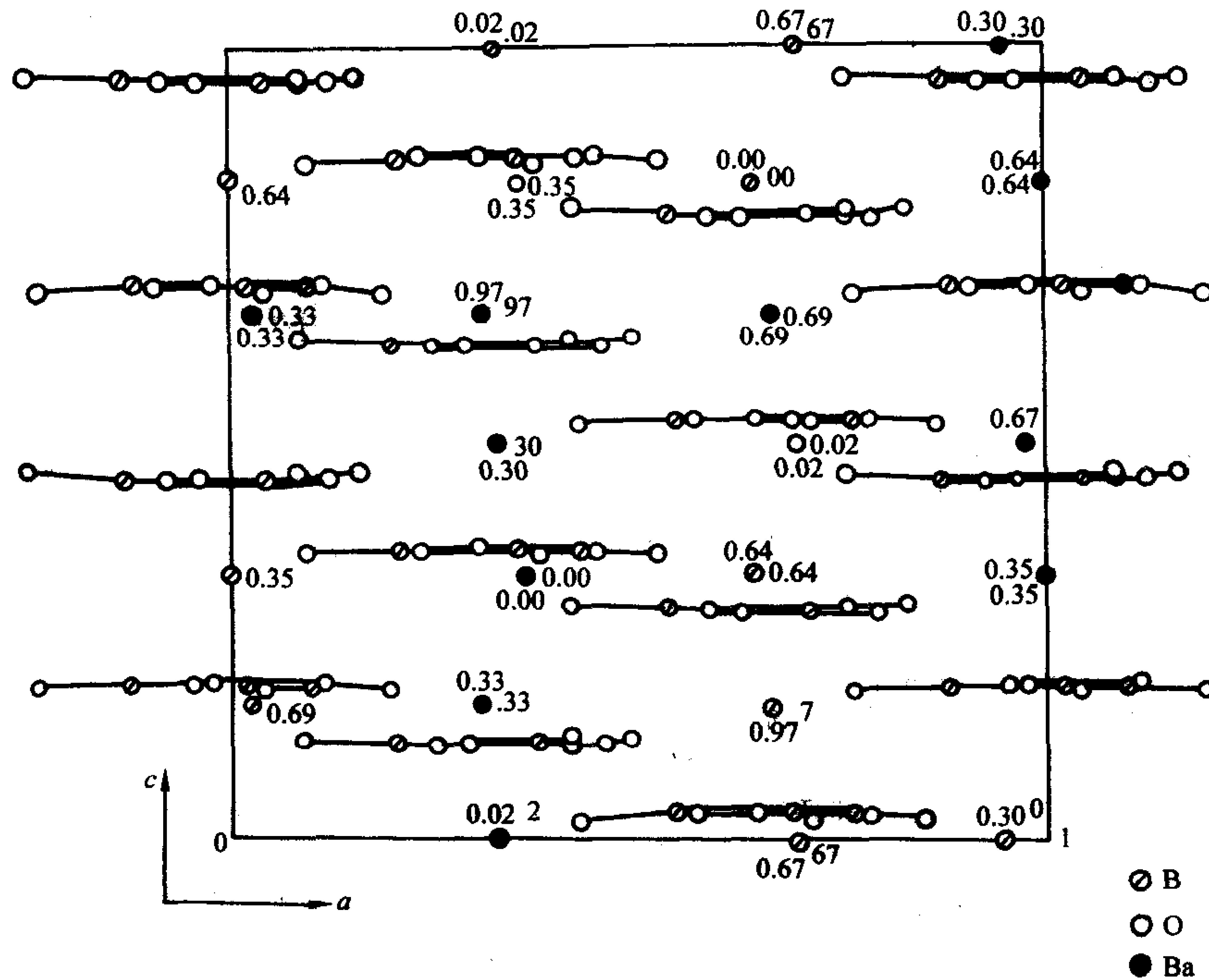


图 6.4-4　β-BBO 晶体的结构

表 6.4-5　不同非线性过程的位相匹配角

λ/μm $\omega_1+\omega_2\rightarrow\omega_3$			位相匹配角度 (θ_m)		激光系统
1.604 2	1.064 2	0.532 1	$\theta_{ooe}=22.8°$， $\theta_{eoe}=32.9°$，	$\phi=0°$ $\phi=0°$	YAG:Nd^{3+}
1.064 2	0.532 0	0.355	$\theta_{ooe}=31.3°$， $\theta_{eoe}=38.8°$，	$\phi=0°$ $\phi=30°$	YAG:Nd^{3+}
0.532	0.532	0.266	$\theta_{ooe}=47.5°$， $\theta_{eoe}=81.0°$，	$\phi=0°$ $\phi=0°$	YAG:Nd^{3+}
1.064	0.355	0.266	$\theta_{ooe}=40.2°$， $\theta_{eoe}=46.6°$，	$\phi=0°$ $\phi=0°$	YAG:Nd^{3+}
1.064	0.266	0.213	$\theta_{ooe}=51.1°$， $\theta_{eoe}=57.2°$，	$\phi=0°$ $\phi=0°$	YAG:Nd^{3+}
0.532	0.355	0.218	$\theta_{ooe}=69.3°$，	$\phi=0°$	YAG:Nd^{3+}
0.694	0.694	0.347	$\theta_{ooe}=33.9°$，	$\phi=0°$	Al_2O_3:Cr^{3+}
0.510 (0.578)	0.510 (0.578)	0.255 (0.289)	$\theta_{ooe}=42\sim50°$，	$\phi=0°$	Cu
0.488 (0.514)	0.488 (0.514)	0.244 (0.257)	$\theta_{ooe}=50\sim55°$，	$\phi=0°$	Ar^+
0.670 (1.070)	0.670 (1.070)	0.355 (0.535)	$\theta_{ooe}=23\sim35°$，	$\phi=0°$	Al_2O_3:Ti^{3+}
0.529 (0.455)	0.529 (0.455)	0.264 (0.227)	$\theta_{ooe}=50\sim65°$，	$\phi=0°$	$BeAl_2O_4$:Cr^{3+}
0.525 (0.585)	0.525 (0.585)	0.213 (0.290)	$\theta_{ooe}=41\sim73°$，	$\phi=0°$	染料

⑤ 非线性光学系数

$d_{11}=4.1\times d_{36}$（KDP）$=\pm(1.78\pm0.09)\times10^{-12}$ m/V

$d_{31}=0.05\times d_{11}$

$d_{22}<0.05\times d_{11}$

⑥ 电光系数和半波电压

电光系数 $r_{11}=2.7\times10^{-12}$ m/V，r_{22}，$r_{31}<r_{11}$

半波电压 $V_{\rm II}=48$ kV（1.064 μm）

⑦ 对 1.064 μm 激光波长的损伤阈值（表 6.4-6）

表 6.4-6 对 1.064 μm 激光波长的损伤阈值

脉宽（τ_p）	$I/10^9$ W·cm^{-2}
0.1 ns	10
1 ns	13.5
14 ns	23

β-BBO 晶体可以用来实现 1.064 μm 激光的三倍频、四倍频紫外光输出，但其离散角大，接收角宽度小，位于 190 μm 的紫外吸收边会降低转换效率。

β-BBO 晶体生长方法主要有两种：熔盐法和熔体提拉法。

1）熔盐法　由于 BaB_2O_4 晶体存在高温相（α 相）和低温相（β 相），相变温度为 925℃。为了避免 α-BBO 晶体生长及相变问题，β-BBO 晶体生长应在低于相变温度的条件下进行，因此，通常用添加助溶剂的熔盐法生长。熔盐法又分为熔盐籽晶法和熔盐提拉法。熔盐籽晶法是生长实用大晶体最主要的方法，但该方法存在生长速度慢，周期长的问题。与熔盐籽晶法相比，熔盐提拉法具有生长速度快，能从较小尺寸的坩锅中生长出较厚的晶体。采用熔盐法生长晶体时，助溶剂的选择时至关重要的。常用的助溶剂是 Na_2O 和 NaF。

图 6.4-5 为 $BaB_2O_4-Na_2O$ 二元体系相图，在这个体系中出现了一个新相 $BaB_2O_4\cdot Na_2O$，并与 BaB_2O_4 和 Na_2O 分别形成共晶相。由相图可知 β-BBO 晶体可以从 Na_2O 组分在 20～32%（摩尔分数）范围内的熔盐中生长，晶体生长的温度区间为755～925℃。

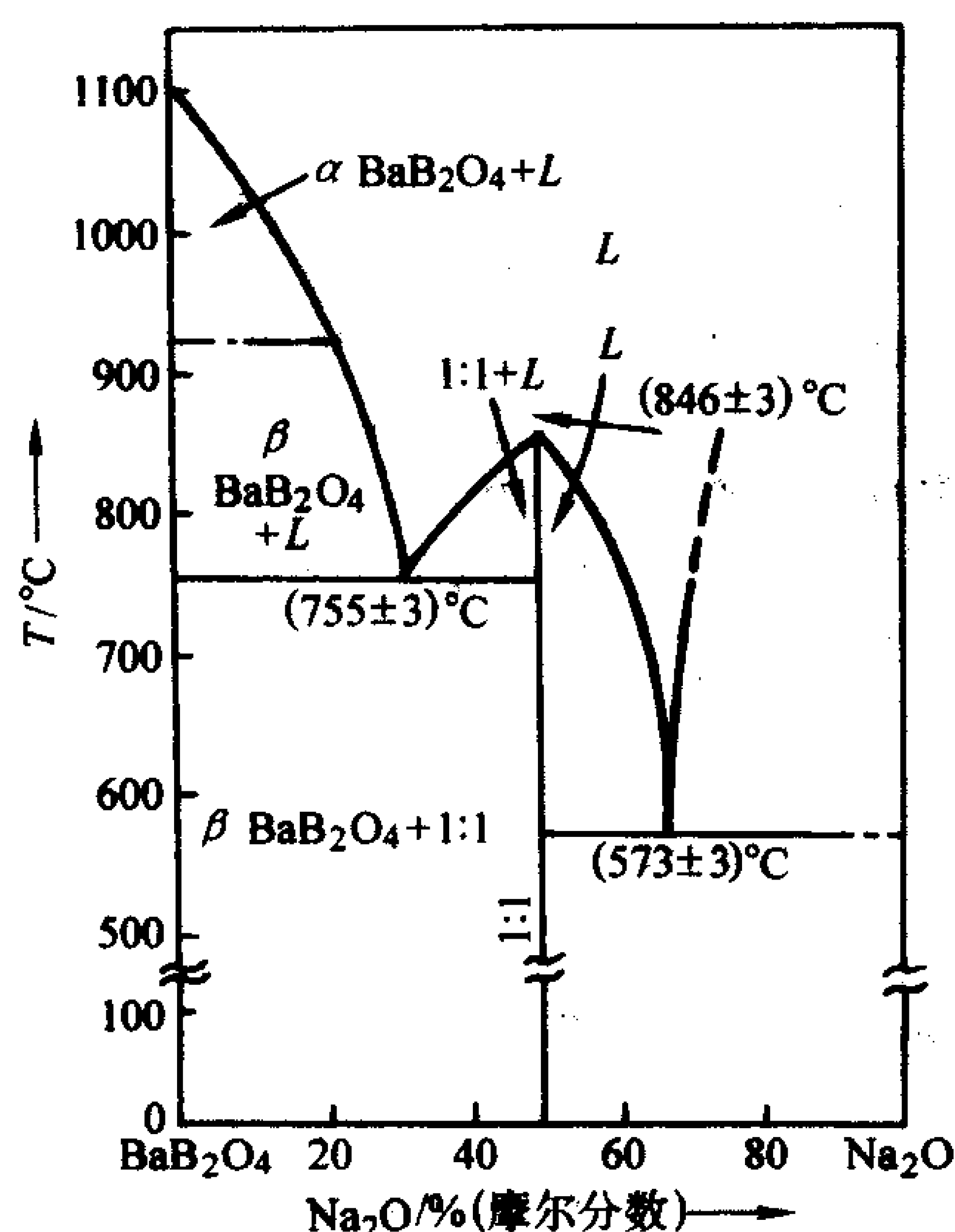


图 6.4-5 BaB_2O_4-Na_2O 二元系相图

图 6.4-6 为 BaB_2O_4-NaF 二元体系相图，它是一个简单的共晶体系。由此相图可知 β-BBO 晶体可以从 NaF 组分在 31～61%（摩尔分数）范围内的熔盐中生长，晶体生长的温度区间为 754～925℃。

在选定了助溶剂后，实验用的原料按确定的助溶剂组分和化学计量的 BaB_2O_4 的化学组分配料，并称取实验要求的

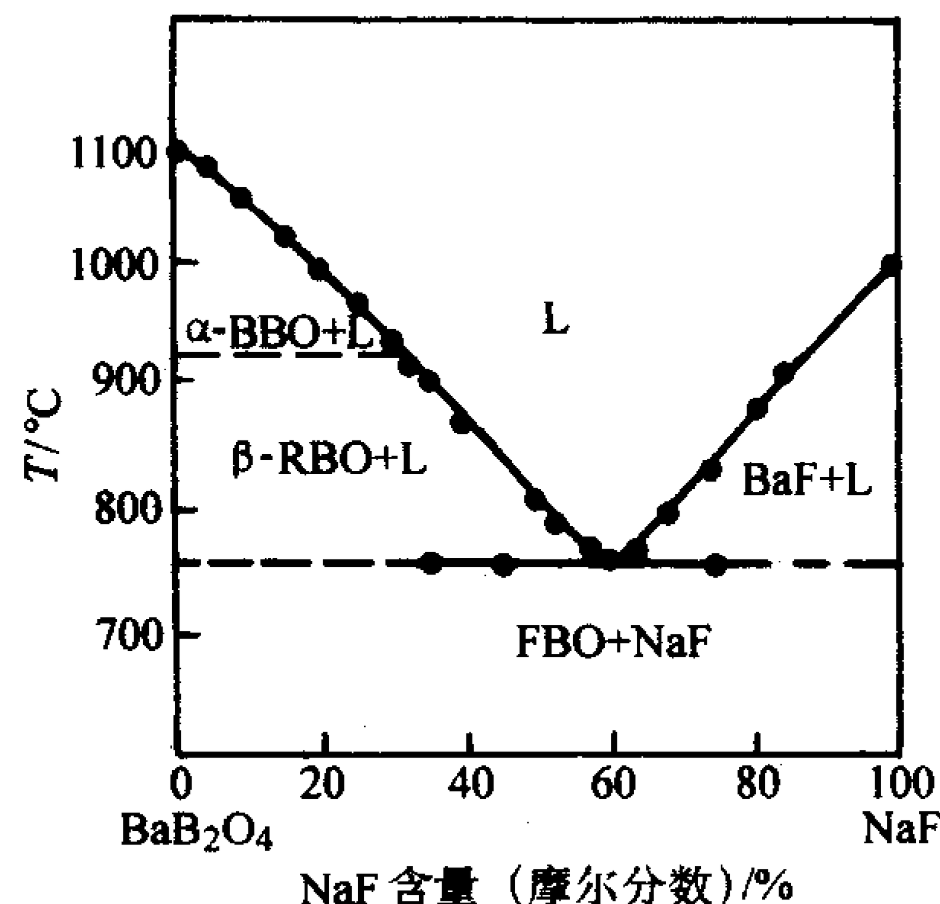


图 6.4-6 BaB_2O_4-NaF 二元体系相图

总量和进行充分的研磨混合。混合均匀的原料分多次全部熔入有合适尺寸的铂金坩埚。在盛满原料的铂金坩埚置入晶体生长炉后，按已制定的温度程序操作令熔体过热 50～100℃，使其彻底熔融并混合均匀，然后根据已测定的 BaB_2O_4 在 Na_2O 助溶剂中的溶解度曲线，确定所配置组分的结晶温度。当晶体生长系统的温度降到结晶温度之上 10～20℃时，引入籽晶，在籽晶只发生微量熔解或处于固液平衡时，再进一步降低温度，使系统进一步接近结晶温度。在整个生长系统的温度恒温几十小时后，开始缓慢降温。随着生长系统的徐徐降温，籽晶逐渐长大。在晶体生长过程中，籽晶以适当转速作正转－停－反转的双向转动。待晶体生长结束时，提起晶体，并以合适的降温速度（如 50℃/h）使整个系统的温度降至室温，取出晶体。此为熔盐籽晶法 β-BBO 生长晶体过程的概要描述。若在晶体生长到一定直径时，又同时提拉晶体，并控制晶体具有均匀的直径。此时，这种生长工艺称为熔盐提拉法。

熔盐法生长 β-BBO 晶体使用了助溶剂，然而助溶剂在晶体生长过程中很容易以包杂的形式进入晶体，影响了所生长晶体的利用率和质量。另外，这个方法主要通过缓慢降温过程实现晶体的生长，使实验周期非常长．

2）熔体提拉法　为了克服熔盐法生长 β-BBO 晶体的缺点，人们也试着用熔体提拉法生长 β-BBO 晶体。所用的设备与工艺过程都与通常的提拉法一致。实践证明从熔体中用提拉法生长 β-BBO 晶体是可能的，其关键点是必须采用具有 β-BBO 结构的原料，并使其熔融后处于过冷的状态—使熔体具有“β 相结构”。对 β-BBO 刚熔化后熔体结构的研究结果指出，其中存在 β-BBO 晶体中观察到的（30$\bar{3}$0）周期性的特点，而 α-BBO 熔体中则没有这种周期性的特点。从相变理论来看，类似的基团结构相变时位能较低。因此，用提拉法从过冷的 β-BBO 熔体中可生长得到 β-BBO 晶体。

4.2 三硼酸锂晶体

化学式为 LiB_3O_5，简式为 LBO，是我国发明的另一个非线性光学晶体，属正交晶系，点群为 $C_{2v}-mm2$，空间群为 $P2_1cn$，晶格常数 $a=5.141$（6）Å，$b=7.378$（4）Å，$c=8.446$（3）Å，单胞中的分子数 $Z=4$. 密度为 2.47 g/cm^3，莫氏硬度为 6～7，化学稳定，不易潮解。

图 6.4-7 为 LBO 晶胞在［001］方向上的投影图。在 LBO 结构中存在（B_3O_7）基团，Li 原子分布在这种基团骨架的间隙中。而（B_3O_7）基团通过硼氧桥键相互联结，沿 c 轴方向形成螺旋结构。在每个（B_3O_7）硼氧基团中有两个硼原子是三配位的（BO_3）三角形，另一个硼原子是四配位的（BO_4）四面体，由于配位数不同，使它们的硼氧键键长和键角都是不同的。然而在 LBO 晶体中，即使在同一种配位体中，硼

氧键键角和键长也会有差异，如 BO_3 三配位基团中，较大的硼氧键角是 124.9°，而较小的键角为 112.9°，大小相差 12°，而且键长也发生了变化。所以，(B_3O_7) 硼氧基团中键角和键长的畸变使基团结构中的电子分布不对称，促使 LBO 晶体具有优良的非线性光学性质。由于 LBO 晶体具有宽的透光波段，大的非线性系数和高的激光损伤阈值，因此 LBO 晶体可应用于高平均功率 1.064 μm 激光的二次谐波，三次谐波输出以及实现差频、和频等器件的运转。

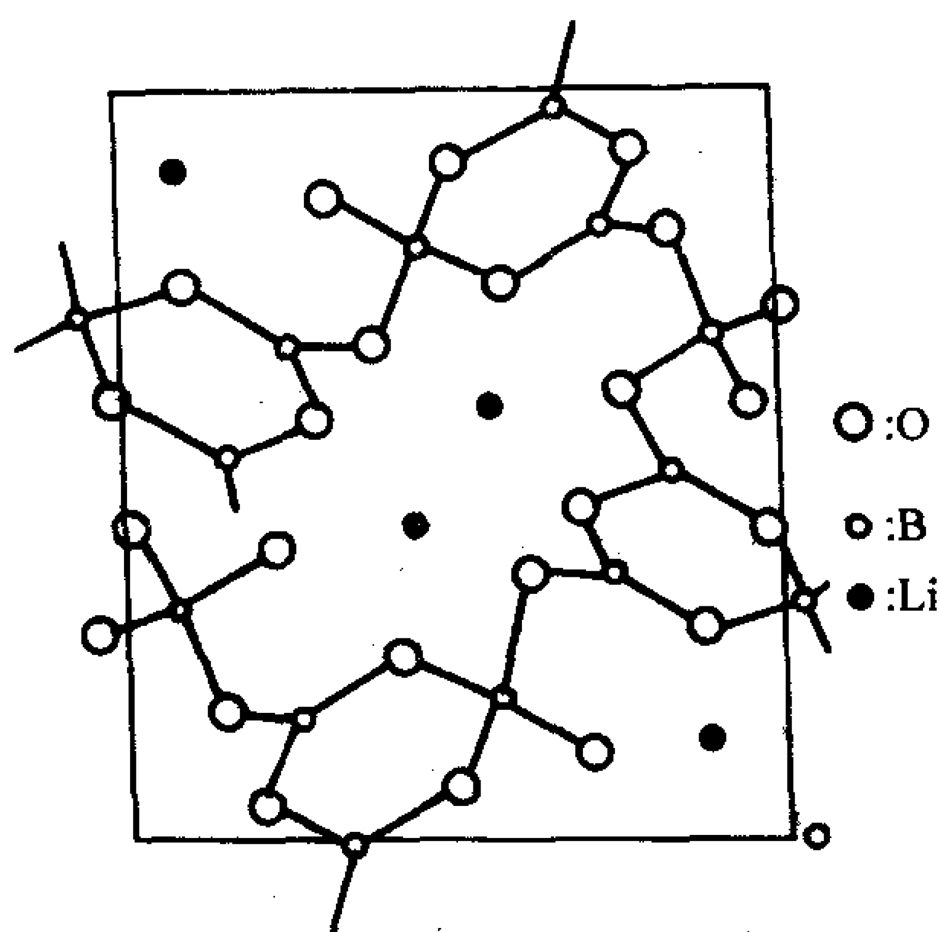


图 6.4-7 LBO 晶胞（001）面上的投影

LBO 晶体的主要性质：

① 光性：负光性双轴晶，$2V_z = 109.2°$（$\lambda = 532$ nm）。

② 透光波段：0.16 ~ 2.6 μm。

③ 折射率色散公式：

$$n_x^2 = 2.454\,2 + \frac{0.011\,25}{\lambda^2 - 0.011\,35} - 0.013\,88\lambda^2$$

$$n_y^2 = 2.533\,0 + \frac{0.012\,77}{\lambda^2 - 0.011\,89} - 0.018\,48\lambda^2$$

$$n_z^2 = 2.586\,5 + \frac{0.013\,10}{\lambda^2 - 0.012\,23} - 0.018\,61\lambda^2$$

④ LBO 晶体用于 YAG:Nd 激光二次谐波输出时的位相匹配性质见表 6.4-7。

表 6.4-7 LBO 晶体用于 YAG:Nd 激光二次谐波输出时的位相

性质	Ⅰ型位相匹配	Ⅱ型位相匹配
位相匹配角（θ）	107°（xy 平面，对 a 轴）	19.7°（yz 平面，对 b 轴）
接收角	$\Delta\phi = 9$ mrad·cm $\Delta\theta = 57$ mrad·cm	$\Delta\phi = 82$ mrad·cm $\Delta\theta = 24$ mrad·cm
离散角	0.43°	0.22°

LBO 晶体能透过 160 nm 的紫外波段，但它的双折射率小，使其对大于 554 nm 波长激光的室温位相匹配受到限制。因此，LBO 晶体不能对 1.064 nm 激光实现非常有效的四倍频输出。

⑤ 非线性光学系数

$$d_{31} = \pm(2.51 \pm 0.23)d_{36}(\text{KDP}) = \pm(1.09 \pm 0.09) \times 10^{-12}\ \text{m/V}$$

$$d_{32} = \pm(2.69 \pm 0.32)d_{36}(\text{KDP}) = \pm(1.17 \pm 0.17) \times 10^{-12}\ \text{m/V}$$

$$d_{33} = \pm(0.15 \pm 0.02)d_{36}(\text{KDP}) = \pm(6.5 \pm 0.6) \times 10^{-14}\ \text{m/V}$$

⑥ LBO 晶体具有很高的激光损伤阈值，与其他晶体的比较值见表 6.4-8。

表 6.4-8 LBO 晶体的损伤阈值

晶体	能量密度 /J·cm⁻²	功率密度 /10⁹ W·cm⁻²	比值
KTP	6.0	4.6	1
KDP	10.9	8.4	1.83

续表 6.4-8

晶体	能量密度 /J·cm⁻²	功率密度 /10⁹ W·cm⁻²	比值
BBO	12.9	9.9	2.15
LBO	24.6	18.9	4.10

测试条件：$\lambda = 1.05$ μm，脉宽 = 1.3 ns。

LBO 晶体的生长

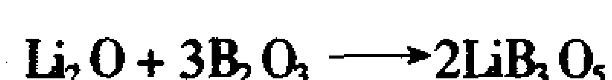
根据 Li_2O-B_2O_3 体系相图可知，LiB_3O_5 晶体是一个包晶化合物，分解温度为（834 ± 4）℃，因此只能用添加助熔剂的熔盐法在低于分解温度的条件下生长 LBO 晶体。

LBO 晶体原料在高温下按下述反应式合成



$$LiCO_3 + 6H_3BO_3 \longrightarrow 2LiB_3O_5 + CO_2\uparrow + H_2O\uparrow$$

或



$$Li_2O + 3B_2O_3 \longrightarrow 2LiB_3O_5$$

或



$$2LiOH + 3B_2O_3 \longrightarrow 2LiB_3O_5 + H_2O\uparrow$$

由上述方法合成的 LBO 在 750℃ 以上是清澈透明的液态，通常选择过量的 B_2O_3 作为助熔剂。以适当的 LBO 与 B_2O_3 的配比制备晶体生长所需要的原料，并引入旋转籽晶，通过合适的降温程序实现 LBO 晶体的结晶生长。整个晶体生长过程都应在有一定温度梯度的电阻加热炉内进行。用这种方法生长的 LBO 晶体很透明，因晶体结构的原因很难发现有显微散射颗粒，具有优良的光学质量，很高的激光损伤阈值和紫外透过能力。

4.3 四硼酸锂铯晶体

化学式为 $CsLiB_6O_{10}$，简式为 CLBO，属四方晶系，空间群为 $I\bar{4}2d$。晶格常数 $a = 10.494$ Å，$b = 8.939$ Å，单胞中的分子数 $Z = 4$，密度为 2.472 g/cm³（计算值），轻微潮解。是一个一致熔融的化合物，熔点为 848℃。

与 LBO 晶体类似，CLBO 晶体结构中也存在 B_3O_7 硼氧基团，Cs 原子处于八面体格位，Li 原子处于四面体格位，它们分别位于沿 a 轴和 c 轴的通道内，这种没有对称中心的结构使它具有非线性光学效应。由于 CLBO 晶体具有足够大的非线性光学系数，大的接收角和温度宽度以及大的光谱带宽和小的离散角等特性，使它很适合对 1.064 μm 激光实现三倍频，四倍频和五倍频的紫外激光输出。但是，CLBO 晶体吸水特性使其放置在大气中几天即成不透明，形成的应力表面层会引起晶体开裂，使 CLBO 晶体难以得到进一步推广应用。如果把高质量 CLBO 晶体放置在干燥气氛中保护，其优良的性能可维持几个月。

（1）CLBO 晶体的主要性质

① 光性　负光性单轴晶。

② 透光波段　0.18 ~ 2.75 μm。

③ 折射率色散公式

$$n_o^2 = 2.208\,964 + \frac{1.049 \times 10^{-2}}{\lambda^2 - 1.286\,5 \times 10^{-2}} - 1.130\,6 \times 10^{-2}\lambda^2$$

$$n_e^2 = 2.058\,791 + \frac{8.711 \times 10^{-3}}{\lambda^2 - 1.139\,3 \times 10^{-2}} - 6.069 \times 10^{-3}\lambda^2$$

④ CLBO 晶体Ⅰ类和Ⅱ类位相匹配的截止波长分别为 472 nm 和 640 nm，YAG:Nd^{3+} 激光的二次和四次谐波的Ⅰ类位相匹配角 θ 分别为 29.1°（30°）和 61.2°（62°）。图 6.4-8 为 CLBO 晶体Ⅰ类和Ⅱ类位相匹配角与基波波长的关系。

⑤ CLBO 晶体的非线性光学系数

$d_{36} = 0.95$ pm/v $= 2.2d_{36}$（KDP）$= 1.5d_{21}$（BBO）$\approx d_{15}$ 和 d_{32}（LBO）。（$\lambda = 1.064$ μm）

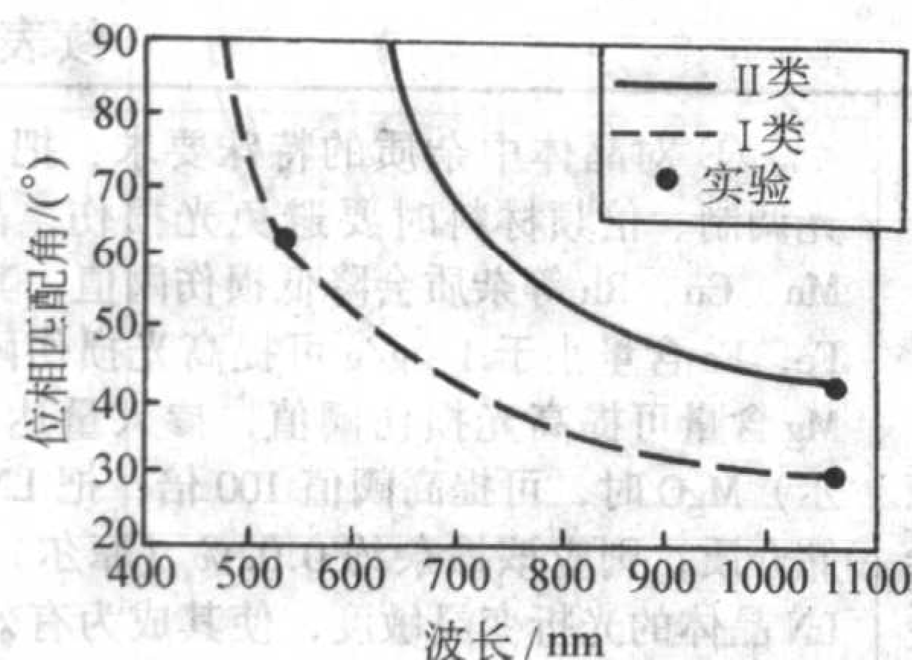


图 6.4-8　CLBO 晶体位相匹配角与波长的关系

表 6.4-9 为 CLBO，LBO 和 BBO 用 I 类位相匹配实现二次谐波输出时非线性光学性质的比较。

表 6.4-9　β-BBO，CLBO，LBO 和 LBO 晶体非线性光学性质比较



晶体	β-BBO	CLBO	LBO
截止波长/nm	189	180	160
位相匹配极限波长/nm	410	480	554
离散角/(°)	3.2	1.78	0.37
损伤阈值/GW·cm^{-2}	15.6	26	25
接收角宽度/mrad·cm	$\Delta\theta L = 0.92$	$\Delta\theta L = 1.01$	$\Delta\varphi L = 8.54$
温度宽度/℃·cm	37.1	43.1	3.9
有效非线性系数/pm·V^{-1}	2.06	0.95	0.94

(2) CLBO 晶体生长

CLBO 晶体用泡生法技术生长。用于生长 CLBO 晶体的原料是把粉末原材料 $CsCO_3$、Li_2CO_3 和 B_2O_3 按化学计量比配制，研磨混匀后分批装入铂金坩埚，在 800℃的电炉内熔化，并按下述化学反应生成：

$$CsCO_3 + Li_2CO_3 + 6B_2O_3 \longrightarrow 2CsLiB_6O_{10} + 2CO_2\uparrow$$

原料的纯度不应低于 99.99%。按坩埚的容积计算所需要原料的总量。为避免原料间反应放出的 CO_2 气体使粉末状原料逸出坩埚，在 400～500℃温度区间加热升温速率应小于 20℃/h，高于或低于该温度范围的升温速率可以为 50℃/h。待原材料全部熔化且已全部反应生成 CLBO 化合物后，维持熔体的温度在熔点（848℃）之上 50℃几小时，然后调节炉温，使熔体的温度接近熔点，并引入一定转速转动的籽晶。进一步调节熔体的温度使引入的籽晶处于固液平衡状态。待恒温一定时间后，可按照一定的降温速率开始降低炉温，使籽晶在一个恒定过冷度的条件下开始结晶长大。晶体长大到一定尺寸后，被提起脱离熔体表面，然后以一定的降温速率冷却到室温，整个晶体生长过程都应在有一定温度梯度的电阻加热炉内进行。

5　铌酸盐晶体

5.1　铌酸锂晶体

化学式为 $LiNbO_3$，简式为 LN，$LiNbO_3$ 晶体是一个压电铁电和电光晶体，属三方晶系，晶格常数为 $a=0.549\,44$ nm，$\alpha=55°52'$，晶胞中分子数 $Z=2$。如晶胞用六方晶系坐标表示，晶格常数 $a=0.514\,83$ nm，$c=1.386\,3$ nm，晶胞中分子数 $Z=6$，其顺电相的空间群为 $D_{3d}^6-R\bar{3}C$，有对称中心，铁电相的空间群为 C_{3v}^6-R3C，无对称中心。熔点为1 253℃，相转变温度为（1 210±10）℃，铌酸锂晶体是无色或略带淡黄绿色的透明晶体，密度为 4.70 g/cm^3，莫氏硬度为 6。

图 6.4-9 为 LN 晶体结构的一种表示方法，它把整个晶体看成是由氧八面体（图中氧未画出）组成，相邻的氧八面体有共同的顶点。垂直于三重轴的氧八面体层如图 6.4-9a 所示，排列成六边形，Nb 和 Li 分别填塞在这些氧八面体中，Nb 和 Li 是相间隔填入的。包围 Nb 的三个氧八面体和包围 Li 的三个氧八面体又分别形成三角形的位置。这六个氧八面体又围成中心是空的一个氧八面体空间。从纵向来看，也就是沿着三重轴观察它的排列，就如图 6.4-9b 所示那样，每两个相邻的氧八面体有一个公共面，这样连接成一串扭曲的氧八面体“柱”。Nb 和 Li 的填塞按照 ~Nb~Li~空~Nb~Li~空~——这样的规律周期性重复，相邻的“柱”填塞顺序正好错过三分之一周期。图 6.4-9b 右边的格子表示了相邻“柱”填塞顺序图案。如果把氧原子的位置也考虑进去，那么从图 6.4-9b 的左图可以看出，纵向（c 轴）上的重复单元应包括六个氧八面体。图 6.4-10 表示了更接近实际情况的空间主体分布直观图，图中画出了氧原子的位置。每三个氧原子形成一层氧平面，各层又沿 c 轴（三重轴）排列下去，Nb 和 Li 并不是正好填塞在氧八面体中心，而是沿上下有一定的偏移。LN 属于三维型铁电晶体，自发极化方向与离子位移方向是一致的，并且与唯一单向轴重合。当温度从居里点（1 210℃）以上降到居里点以下时，Nb 和 Li 相对于氧原子层有一个位移。因而正负电荷中心沿 c 轴方向偏离，在 c 轴方向出现自发极化。这时氧原子平面层的层与层间会有微小位移。如果忽略氧原子层的移动，Nb 和 Li 沿 C 轴会发生不同量的位移。图 6.4-11 表示了从顺电相到铁电相转变之后 Nb 和 Li 位移的情况。LN 晶体的这种结构特征，使其不具有对称中心，并具有非线性光学性质。

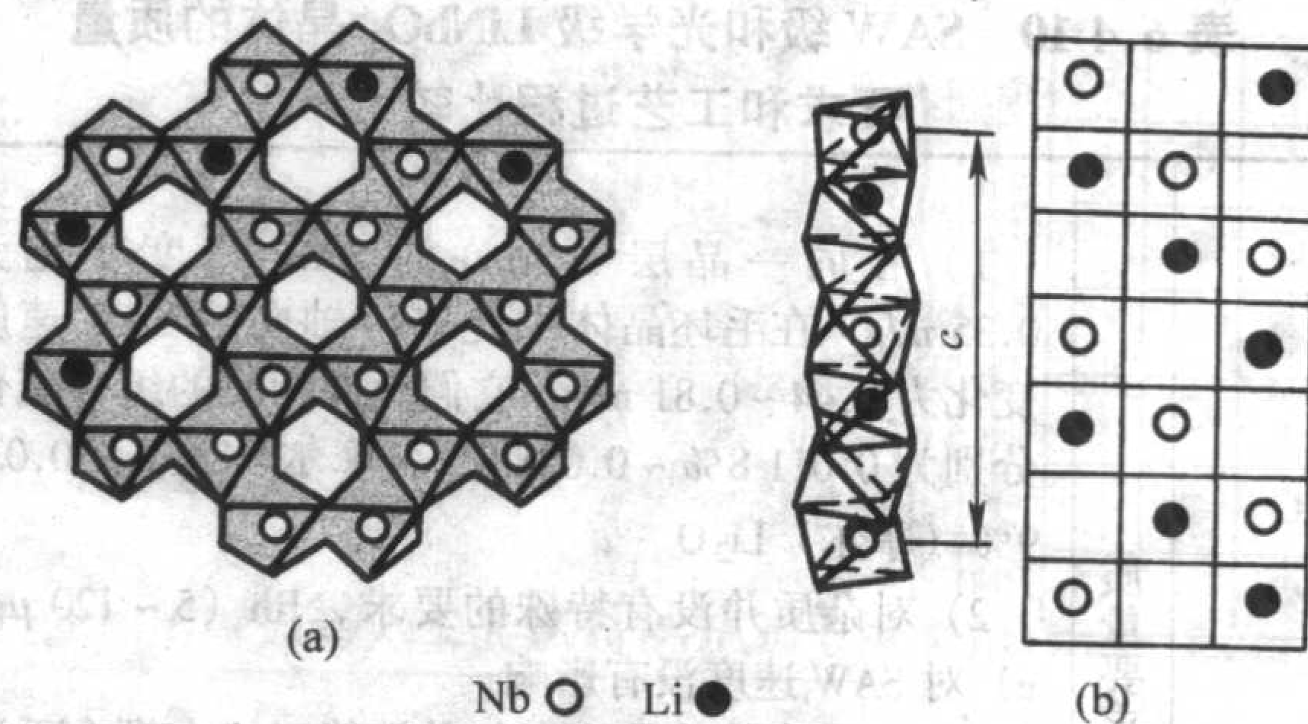
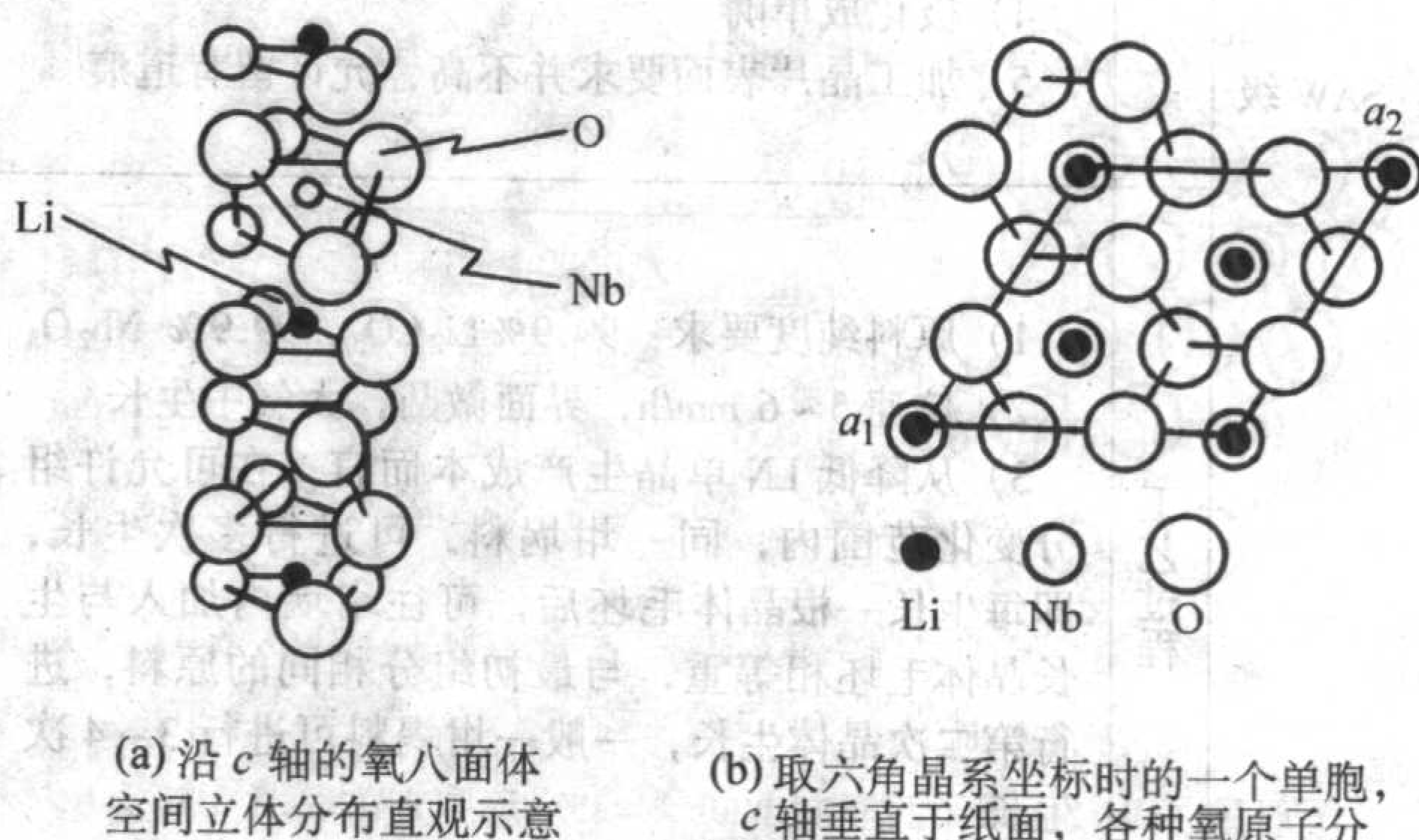


图 6.4-9　$LiNbO_3$ 晶体的结构



(a) 沿 c 轴的氧八面体空间立体分布直观示意　(b) 取六角晶系坐标时的一个单胞，c 轴垂直于纸面，各种氧原子分属于两层氧平面。Li 与 Nb 投影重合

图 6.4-10　$LiNbO_3$ 晶体的结构的直观图

$LiNbO_3$ 晶体是一个技术上很重要的氧化物材料，在许多关键技术上都有重要应用，如微声器件、高频高温换能器、红外探测器、激光调制器、激光倍频器、光参量振荡器、无线电高频带滤波器和波导等。是应用很普遍的压电、铁电和电光晶体。自 1965 年用提拉法成功生长出大块单晶

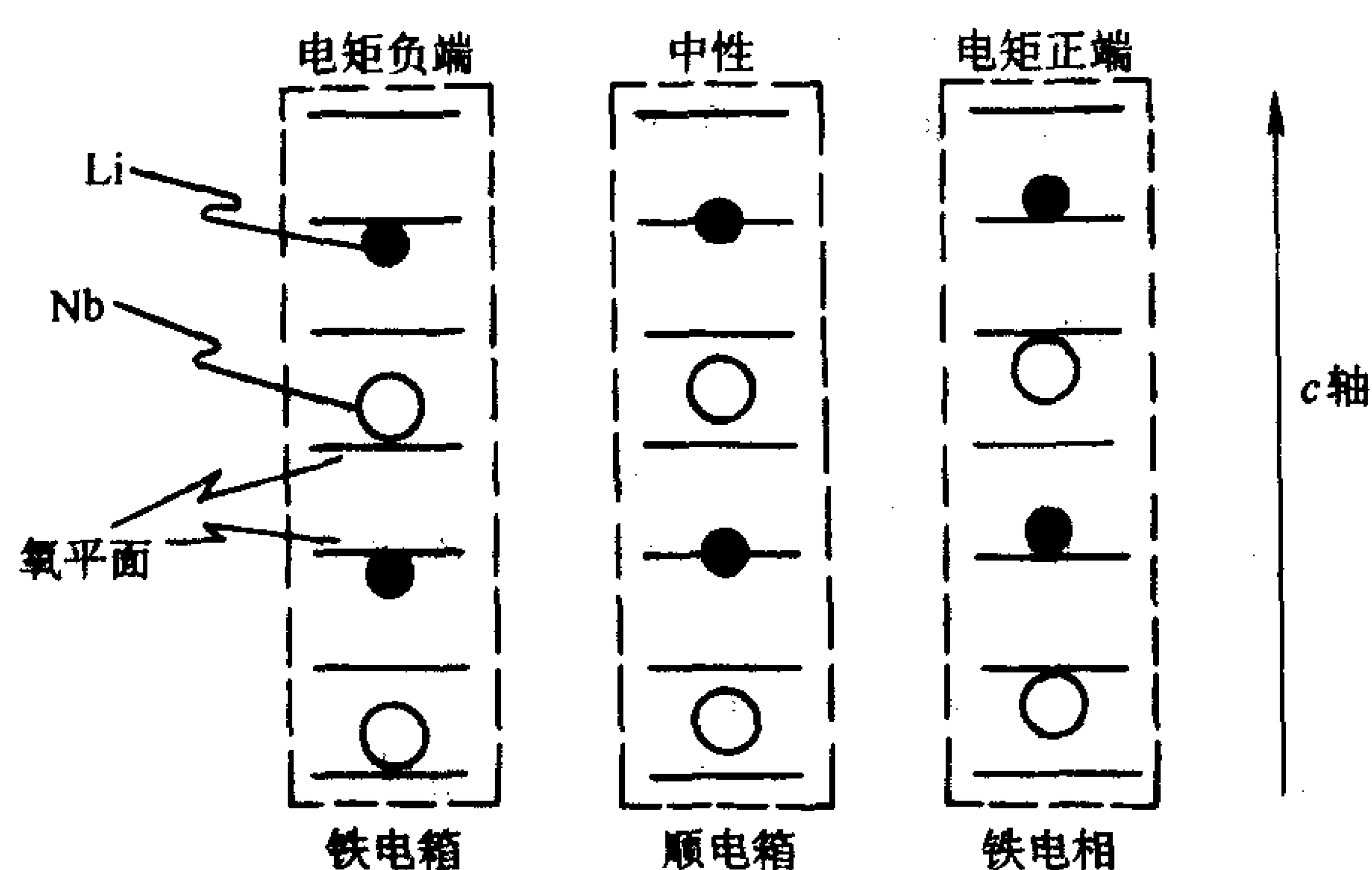


图 6.4-11　$LiNbO_3$ 晶体发生相变，结构中 Nb 与 Li 位移情况

后，对它的研究在下述二个方面有迅速的发展：①利用其良好的压电性能，机电耦合性能、高机械品质因素（Q）及声子传输损耗小等优点使它成为一个优良的传声介质及高频换能材料，如在彩色电视声表面波（surface acoutic wave）滤波器的衬底及在录像机调制器的声表波共振器的衬底上的应用；②利用其良好的电光性能和非线性光学性能，使它在光通讯、光信息处理、光集成回路中所需要的光调制器、图像存储及二次谐波发生等方面得到大量的应用。然而 $LiNbO_3$ 晶体在这二个方面应用的质量要求及晶体生长的工艺要求是不同的。前者称为 SAW 级材料，后者称为光学级光学用的材料。表 6.4-10 列出了这两种材料在质量及晶体生长工艺上的差别。

表 6.4-10　SAW 级和光学级 $LiNbO_3$ 晶体的质量要求和工艺过程比较

SAW 级	质量要求	1）在同一晶层中允许的 SAW 速度变化为 0.35 m/s，在毛坯晶体中允许沿轴向的 SAW 速度变化为 0.44～0.81 m/s，它们允许相应的组分变化分别为 0.011 8%～0.021 8%（摩尔）Li_2O 及 0.037 9%（摩尔）Li_2O 2）对杂质并没有特殊的要求，Rh（5～120 μg/g）对 SAW 速度没有影响 3）$LiNbO_3$ 晶片的取向与其性能（机电耦合系数 K_{31}）密切相关，常用的是（128°±0.5°）y（z）切割的晶片 4）极化成单畴 5）加工晶片表面要求并不高，允许留有道痕
	工艺过程	1）原料纯度要求：99.9% Li_2CO_3，99.9% Nb_2O_5 2）拉速 5～6 mm/h，界面微凸，大气中生长 3）从降低 LN 单晶生产成本而言，在可允许组分变化范围内，同一坩埚料，可进行多次生长，即每生长一根晶体毛坯后，可往坩埚内加入与生长晶体毛坯相等重，与最初组分相同的原料，进行第二次晶体生长，一般一坩埚料可进行 3～4 次生长
光学级	质量要求	1）线形光学性质的要求：双折射率的均匀性应该＜5～7×10^{-5}。要达到这一双折射均匀性，组分均匀性应该为 4.5×10^{-3}%（摩尔）Li_2O，原料中 Li_2O 偏离同成分组分要小于 0.01%（摩尔） 2）非线性光学性质的要求

续表 6.4-10

光学级	质量要求	①对晶体中杂质的特殊要求：把 LN 作为电光调制、倍频材料时要避免光损伤，晶体中 Fe、Mn、Cu、Rh 等杂质会降低损伤阈值，其中主要是 Fe，Fe 含量小于 1 μg/g 可提高光损伤阈值，增加 Mg 含量可提高光损伤阈值，掺入量达 4.5%（摩尔）MgO 时，可提高阈值 100 倍；把 LN 作为光存储介质，则应该掺杂约 0.02%（摩尔）Fe 来提高 LN 晶体的光折变灵敏度，使其成为有效的光折变介质 ②对输出蓝光 LN 波导而言，其吸收边应尽量紫移 3）极化成单畴 4）加工要求光洁度
	工艺过程	1）原料纯度要求 99.99% Li_2CO_3，99.99% Nb_2O_5，对原料要求严格控制湿度，甚至同位素含量 2）拉速 3～5 mm/h，界面微凸，大气中生长 3）从降低 LN 单晶生产成本而言，一埚料一次拉出晶体的重量应为原料质量的 80%～90%，不能像生产 SAW 级 LN 那样一埚料多次加料生长，要建立严格的工艺流程

（1）$LiNbO_3$ 晶体的主要性质

① 光性　负光性单轴晶。

② 透光波段　0.33～5.5 μm。

③ 折射率色散公式

$$n_o^2 = 4.913\,0 + \frac{0.117\,3 + 1.65\times10^{-8}T^2}{\lambda^2 - (0.212 + 2.7\times10^{-8}T^2)^2} - 2.78\times10^{-2}\lambda^2$$

$$n_e^2 = 4.556\,7 + 2.605\times10^{-7}T^2 + \frac{0.097 + 2.7\times10^{-8}T^2}{\lambda^2 - (0.201 + 5.4\times10^{-8}T^2)^2} - 0.2.24\times10^{-2}\lambda^2$$

④ 位相匹配角　$LiNbO_3$ 晶体在可见光和近红外的双折射率比较大（$\Delta n\approx0.08$），作为倍频材料时，很容易实现位相匹配。其位相匹配角比较大，双折射温度系数为负的，色散温度系数为正的，所以可通过调节温度改变折射率，使位相匹配角等于 90°，实现最优位相匹配。对 1.06 μm 波长的基波光，最优的位相匹配温度在 60℃。对于 1.18 μm 波长的基波，最优的位相匹配温度为 220℃。此外位相匹配温度还与 $LiNbO_3$ 晶体的组成相关。

⑤ 非线性光学系数

d_{15}（1.064 μm）＝-5.44×10^{-12} m/V

d_{31}（1.15 μm）＝-5.77×10^{-12} m/V

d_{22}（1.06 μm）＝$+2.76\times10^{-12}$ m/V

d_{33}（2.13 μm）＝-29.1×10^{-12} m/V

d_{33}（1.06 μm）＝-34×10^{-12} m/V

（2）$LiNbO_3$ 晶体生长

1）提拉法　通常用提拉法可生长大尺寸的 $LiNbO_3$ 晶体。但是在从事提拉法生长 $LiNbO_3$ 晶体时应注意如下问题：

在早期 Li_2O-Nb_2O_5 二元系统相图中 $Li_2O:Nb_2O_5=1$（摩尔比）形成的 $LiNbO_3$ 是一个一致熔融的化合物。但是用提拉法从化学计量配比原料中生长得到的 $LiNbO_3$ 晶体中 Li 组分是不同的，即使是同一支毛坯晶体中 Li 组分的分布也有较大的变化。对光学材料而言材料组分变化大就意味着材料不同部分之间的折射率和双折射率差别就大。材料的光学均匀性就达不到光学级的要求。

在对 Li_2O-Nb_2O_5 二元系统相图重新研究后发现，具有

化学计量的组分不是一致熔融的，而在此化学计量比附近存在一个同成分点，这同成分点在48%～49%（摩尔）Li_2O区间。因此，从化学计量组分生长晶体是从非同成分熔融的$LiNbO_3$液态平衡点生长晶体，所得晶体中Li组分的分布显然不会均匀，随着晶体生长而发生变化。所以一般生长$LiNbO_3$晶体的原料都以同成分的组分来配料，原理上将从同成分组分的原料生长的LN晶体的组分分布应该是均匀的。但是，在相图上确定的一个同成分组分不是一件容易的事情，在世人研究LN晶体生长过程中先后已报道过至少有六个同成分组分。其中可供参考的二个同成分组分是48.38%（摩尔）（美国Crystal Technology公司）和（48.470±0.005）%（摩尔）Li_2O（德国GH－Padborn大学）

影响原料中Li_2O组分偏离的因素非常复杂：如原料的吸水问题，元素的同位素问题，晶体生长过程中Li_2O的挥发问题以及怎样保证加入到坩埚中的原料是按计算配比的原料等。因此，生长光学级LN晶体需要建立一个严格的工艺流程来确保所生长的LN晶体的组分变化小于4.5×10^{-3}% Li_2O（摩尔），双折射率均匀性达到（5～7）$\times10^{-5}$，折射率的变化为4×10^{-5}（是光学级玻璃的两倍）。

2）顶部籽晶法　在实际工作中，从同成分组分生长的LN晶体中发现了光损伤问题。最初人们认为用同成分组分生长的LN晶体是在缺Li的条件下生长的，晶体中的Li空位是造成LN容易发生光损伤的原因。因此，人们又回复到生长化学计量组分的LN晶体，采用双坩埚连续加料提拉法技术来维持熔体的组分保持不变。用这种方法得到的化学计量LN晶体的抗光损伤能力并没有得到提高，反而更容易引起光折变效应。但是化学计量组分生长的晶体与同成分组分生长的晶体相比较，具有光学均匀性好，单畴性好，电光系数高和紫外吸收边紫移至308 nm等特点。然而双坩埚连续加料提拉法的设备昂贵，因此，人们发展了顶部籽晶提拉法技术生长化学计量配比的LN晶体，以K_2O作为助溶剂，K^+不进入晶体，不改变组分。

5.2　铌酸钾晶体

化学式为$KNbO_3$，简式为KN。KN是钙钛矿型结构的铁电体。从熔点降温，要经历三次相变，立方$\xrightarrow{435℃}$四方$\xrightarrow{225℃}$正交$\xrightarrow{-45℃}$三角等相变，居里点435℃。在立方相晶胞中，铌离子位于各面心的氧离子构成的八面体中心，钾离子位于晶胞八个顶角，如图6.4-12所示。整个结构中心对称，正负电荷中心相重合，这时没有铁电相。当温度降到435℃时，KN晶胞沿立方单胞某一主晶棱方向伸长，氧八面体发生畸变，这时正负电荷中心不再重合，晶胞内产生电偶极性，这就是KN晶体的自发极化现象，自发极化矢量沿晶胞伸长的方向，即［001］方向。当温度降到225℃时，四方相的KN晶胞又会沿该相的（100）面的一条对角线方向伸长。自发极化矢量沿该面对角线方向。这时KN转变为正交

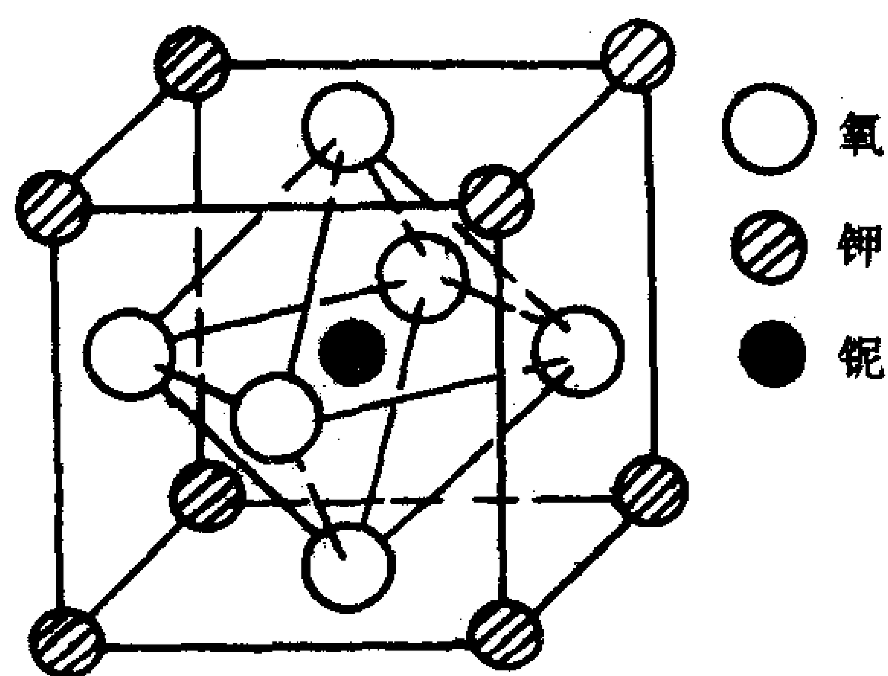


图6.4-12　$KNbO_3$晶体立方晶胞构造（>435℃）

相，室温下的KN晶体即属这一晶相。空间群为C_{2v}－mm2。晶格常数为$a=0.569\ 7$ nm，$b=0.397\ 1$ nm，$c=0.572\ 2$ nm。密度为4.62 g/cm^2，熔点为1 045℃，莫氏硬度为4.5，化学稳定，不潮解。自发极化强度为0.32 coul/m^2。

铌酸盐晶体激光损伤阈值都不高，但与BBO，LBO和KTP晶体比较，KN晶体的非线性光学系数比较大，很适合对低功率激光实现倍频输出，特别适合对波长范围在857 nm到983 nm的$Ga_{1-x}Al_xAs$激光实现波长为430 nm到490 nm的毫瓦级蓝光输出。其转化效率比KTP、BBO等晶体高三到四个数量级。人们在认识到GaN制作蓝光激光器成品率低，衬底问题没有得到很好解决后，把研制全固态小型蓝光激光光源的注意力又回到用激光二级管泵浦氧化物激光介质，以非线性光学晶体进行倍频，而KN晶体在这方面有很重要的应用价值。此外，KN晶体还能在压电换能器、电光偏转器、电光调制器和相位共轭（自泵浦相位共轭）等方面得到应用。

（1）KN的主要性质

① 光性　负光性双轴晶，$2V_z=113°$（$\lambda=532$ nm）。

② 透光波段　0.4～4.5 μm。

③ 折射率色散公式

$$n_x^2=1+\frac{3.383\ 61\lambda^2}{\lambda^2-0.034\ 48}$$

$$n_y^2=1+\frac{3.793\ 61\lambda^2}{\lambda^2-0.038\ 77}$$

$$n_z^2=1+\frac{3.932\ 81\lambda^2}{\lambda^2-0.004\ 886}$$

④ 位相匹配　对二次谐波可达到最佳位相匹配，在室温下实现$\theta_m=90°$，$\varphi_m=90°$的非临界位相匹配。

KN晶体既可实现角度匹配（$\theta_m=90°$，$\varphi_m=60°$），还可以实现温度匹配（匹配温度为181℃）。

⑤ 非线性光学系数：

$$d_{31}=35d_{11}\ (\alpha-SiO_2)=1.15\times10^{-11}\ \text{m/V}$$

$$d_{32}=-40d_{11}\ (\alpha-SiO_2)=-1.32\times10^{-11}\ \text{m/V}$$

$$d_{33}=-61d_{11}\ (\alpha-SiO_2)=-2.01\times10^{-11}\ \text{m/V}$$

$$d_{31}/d_{36}\ (\text{KDP})=31$$

（2）KN晶体生长

用泡生法技术生长。KN晶体是比较难生长的晶体之一，需要在非常小的温度梯度下生长。在晶体生长过程中必须克服由相变引起的严重开裂、晶体的变色、晶体的单畴化、晶体的加工等问题。此外，KN晶体的折射率的温度系数比较大，影响变频输出的稳定性，其破坏阈值比较低，不能在大功率激光系统中得到应用，在低功率激光系统中有重要的应用价值。

5.3　铌酸钾锂晶体

化学式为$K_3Li_2Nb_5O_{15}$，简式为KLN，是无色透明的铁电晶体，无论是铁电相还是顺电相，都属于四方钨青铜矿结构。铁电相的空间群为$C_{4v}^2-P_{4bm}$，晶格常数［53%（摩尔分数）Nb_2O_5］为$a=$（1.257 64±0.2）nm，$c=$（0.401 49±0.1）nm，晶胞中的分子数$Z=2$。KLN晶体是固熔体晶体，相图中四方铁电相只存在于Nb_2O_5组分在50%～55%（摩尔分数）的区域内，使KLN晶体的晶格常数与Nb_2O_5的含量有关，晶格常数a值随Nb_2O_5含量增加而增加，晶格常数c值随Nb_2O_5含量增加而减少。

KLN晶体每个晶胞中有2个分子，可以用通式$(A_1)_2(A_2)_4C_4(B_1)_2(B_2)_8O_{30}$表示，每个晶胞以10个$NbO_6$八面体为基本骨架构成，留有$A_1$，$A_2$和C三种空格位。其中，$A_1$格位空间较小，与4个$NbO_6$八面体相连接，为12配位，

一个晶胞中有2个这样的格位。A_2 格位的空间最大与5个 NbO_6 八面体相连接，为15配位。每个晶胞中有4个这样的格位；C格位所占的空间最小，与3个 NbO_6 八面体相连接，为9配位，每个晶胞中有4个C各位。由于空间较小，一般铌酸盐钨青铜型晶体的C格位是空着的，也可以被Li、Na等半径较小的离子填充。C格位被填充满的钨青铜型晶体称为"完全填充"型钨青铜型晶体，但是不容易实现。所以化学计量比的 $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ 晶体不易存在，在相图上，化学计量比KLN晶体也不处在有铁电性能的组分区域。图6.4-13为沿 c 轴俯视KLN晶体结构投影。在理想情况下 A_1，A_2 格位由6个K离子占有，4个格位由Li离子占有，2个 B_1 格位和8个 B_2 格位由Nb离子占有。KLN晶体的相变温度与 Nb_2O_5 含量有关，在51%～55%（摩尔）范围，其相变温度范围为550～400℃左右。自发极化强度为0.25coul/m²，密度为4.42 g/cm³，化学稳定，不潮解。

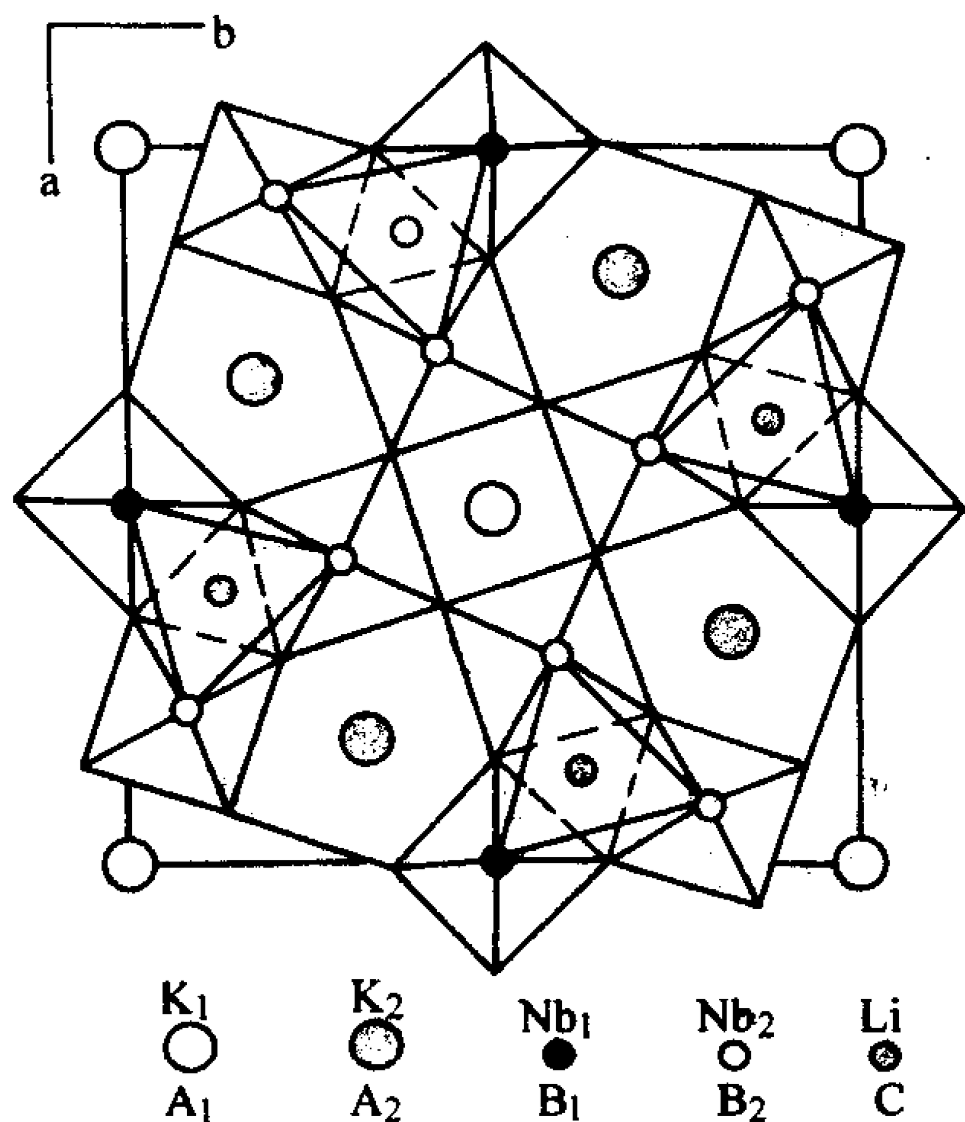


图6.4-13 沿 c 轴俯视KLN晶体结构投影

(1) KLN晶体的主要性质

① 光性 负光性单轴晶。

② 透光波段 0.35～5.0 μm。

③ KLN晶体的非寻常光折射率 n_e 与 Nb_2O_5 的组分有关，在51%～55%（摩尔）范围内呈线性关系，而寻常光折射率 n_o 与 Nb_2O_5 的组分无关。53%（摩尔）Nb_2O_5 时，n_e = 2.152，n_o = 2.290（λ = 6 328 Å）。非寻常光折射率 n_e 与温度有关，呈非线性关系。而寻常光折射率 n_o 与温度无关。图6.4-14为组成 $K_3Li_{1.97}Nb_{5.03}O_{15.06}$ 晶体折射率随波长的变化关系。

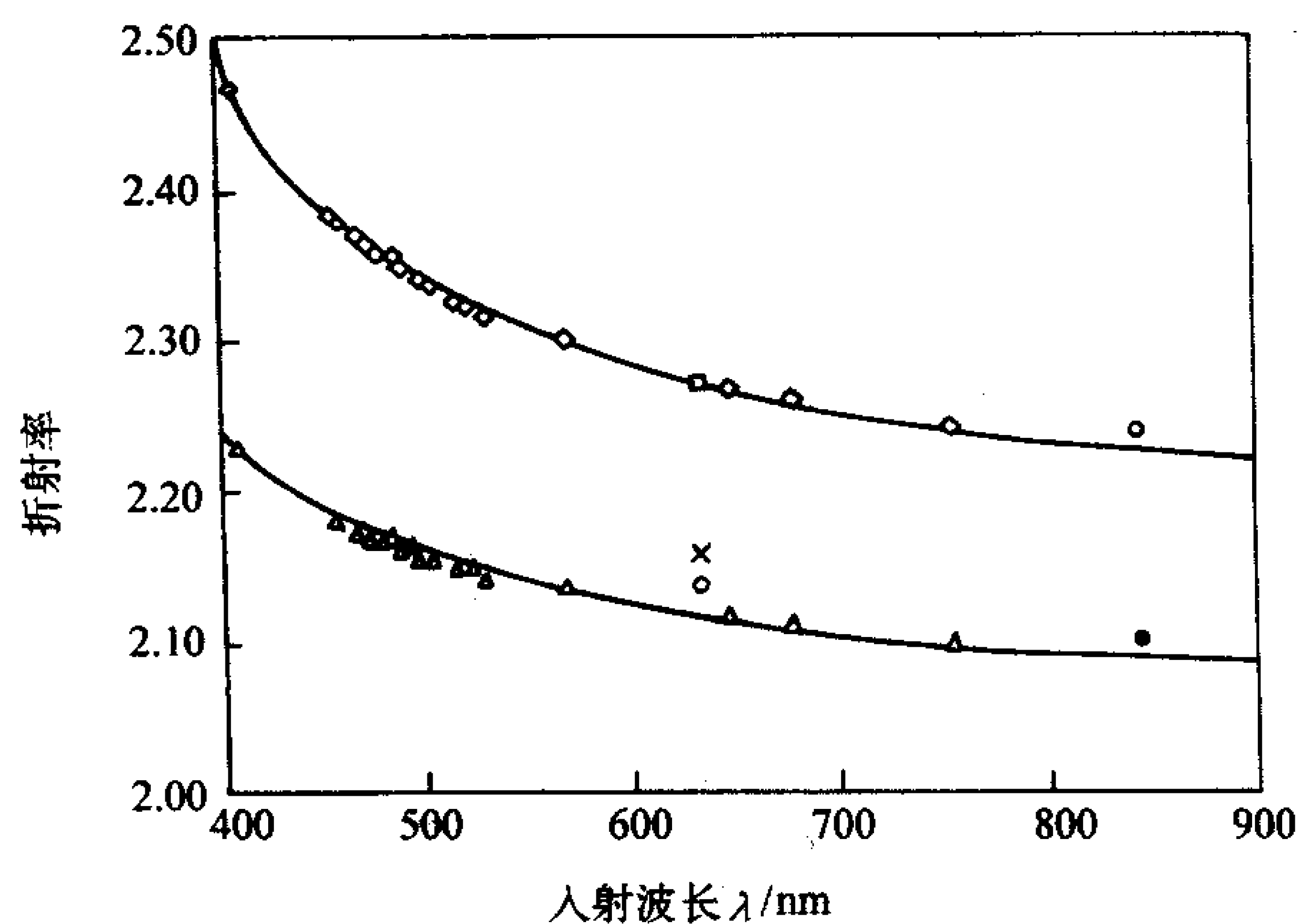


图6.4-14 $K_3Li_{1.97}Nb_{5.03}O_{15.06}$ 晶体折射率随波长的关系

④ KLN晶体的位相匹配 KLN晶体可实现非临界位相匹配，基波与二次谐波共线，可实现与光轴夹角90°的温度位相匹配，在KLN晶体中 Nb_2O_5 的组分为52 mol%时，对基波1.06 μm的I类位相匹配温度为350℃，对基波0.90 μm的I类位相匹配温度为110℃。组成为 $K_3Li_{1.97}Nb_{5.03}O_{15.06}$ 的晶体，可在室温对820 nm基波实现I类位相匹配。

⑤ 非线性光学系数

$d_{31} = 19.3d_{36}$ (KDP) $= 7.4 \times 10^{-12}$ m/V

$d_{33} = 35.0d_{36}$ (KDP) $= 1.36 \times 10^{-11}$ m/V

光存储技术的发展极需要小型蓝光激光光源，KLN晶体具有与 $KNbO_3$ 晶体相当的非线性光学系数，而且其性能不像 $KNbO_3$ 晶体那样容易受温度和机械冲击的影响，是一个对发展激光二极管泵浦的小型蓝光光源有重要应用价值的材料。

(2) KLN晶体生长

用提拉法或泡生法技术生长。由 $K_2O-Li_2O-Nb_2O_5$ 体系相图可知，铌酸钾锂晶体是一个固溶体化合物，它只在沿30%（摩尔）K_2O 等浓度线，Nb_2O_5 的组分在42%～68%（摩尔）区域内存在。单相KLN只在 Nb_2O_5 的组分在51%～68%（摩尔）区域内存在，而铁电相KLN又只存在于51%～55%（摩尔）Nb_2O_5 的区域。不同组分KLN晶体的生长特性，物理特性和应用背景都不一样。Li含量低的KLN晶体不容易开裂，容易得到较大尺寸晶体，具有铁电性能，但不具有倍频特性。Li含量高的KLN晶体容易开裂，不容易得到完整的大尺寸晶体，但是具有较优良的倍频性能。因此，应生长Li含量高，但又不开裂的KLN晶体。射频加热提拉法只能生长Li含量低的不开裂KLN晶体，电阻加热提拉法因温度梯度小有利于生长Li含量高的KLN晶体。KLN晶体的开裂除了由于晶体中的Li含量有关外（Li_2O 在熔体中的含量应低于26.5%（摩尔），即 Nb_2O_5/Li_2O 摩尔比应小于1.69），还与籽晶取向和提拉速度有关。c 轴取向的晶体比 a 轴取向的晶体容易沿解理面（001）面开裂，低于0.5 mm/h的提拉速度有利于避免晶体开裂。此外，坩埚直径与晶体直径的比大于5也有利于克服晶体的开裂。从组成为26%（摩尔）Li_2O，30%（摩尔）K_2O 和44%（摩尔）Nb_2O_5 的熔体中可生长得到通式为 $K_3Li_{2-x}Nb_{5+2x}O_{15+2x}$ 的晶体，其中 x = 0.11，其Li含量为1.89，已接近理想值2。

5.4 钽铌酸钾晶体

钽铌酸钾晶体是具有钙钛矿型结构的 $KTaO_3$ 和 $KNbO_3$ 的固熔体晶体，化学式为 $KTa_xNb_{1-x}O_3$，简式为KTN。$KTaO_3$ 和 $KNbO_3$ 的立方相晶格常数十分相近（a_{KT} = 3.989 Å 和 a_{KN} = 4.021 Å），所以它们能以任何比例组成固熔体晶体。图6.4-15为 $KTaO_3$ 和 $KNbO_3$ 固熔体相图，没有低共熔点。KTN晶体仍具有钙钛矿型结构，具有铁电性，随着温度的上升发生下列相变：三角铁电相（C_{3v} – 3 m）→正交铁电相（C_{2V} – mm2）→四方相铁电相（C_{4V} – 4mm）→立方相顺电相（O_h – m3m）。随着组分中Nb含量不同，相变温度也不相同。室温时上述各种晶相的存在与KTN组分有关：当 x < 0.4时，KTN晶体为立方相；当0.4 ≤ x ≤ 0.7时，KTN晶体为四方相；当 x > 0.57时，KTN晶体为正交相。它的铁电居里温度和相变温度随Ta成分的增加而下降。立方相 $KNb_{0.37}Ta_{0.63}O_3$ 晶体的相变温度 T_c = 20℃，四方相 $KNb_{0.4}Ta_{0.6}O_3$ 晶体的相变温度 T_c = 40℃。通常人们对室温四方铁电相KTN晶体的研究比较详细，它具有很大的一次电光效应。KTN晶体的立方相具有很大的二次光电系数。要使立方相KTN得到较好的应用，应该选择由晶体组分决定的居里点与室温有一定的差值，如应选择居里点在0～10℃的组分的晶体。

KTN晶体大的光电效应，使它很适合于用作光调制器和

光偏转器的材料，掺 Fe，Cu 的 KTN 晶体则适合作为光折变器件的材料，用于全息存储，图像处理和相位共轭等方面，KTN 晶体还是一种热释电材料，可以用于红外热释电探测器。

(1) $KNb_{0.35}Ta_{0.65}O_3$ 晶体的性质

① 四方相为负光性单轴晶体（$n_o = 2.318$，$n_e = 2.27$）。立方相为单轴晶（$n = 2.29$）。

② 透光波段 0.4～6 μm。

③ 一次电光系数：

$$|r_{33} - r_{13}| = 500 \times 10^{-12}\ \text{m/V}$$

$$r_{51} - r_{42} = 16\ 000 \times 10^{-12}\ \text{m/V}$$

二次电光系数：

$$g_{11} - g_{12} = 0.174 \sim 0.217\ \text{m}^4/\text{coul}^2$$

$$g_{11} = 0.136\ \text{m}^4/\text{coul}^2$$

$$g_{12} = 0. - 0.038\ \text{m}^4/\text{coul}^2$$

$$g_{44} = 0.147 \sim 0.167\ \text{m}^4/\text{coul}^2$$

④ 半波电压 0.11 kV。

⑤ 光伏效应光折变灵敏度 $S_{n2}^{-1} = 0.1 \times 10^3\ \text{J/cm}^2$

$S_{n1}^{-1} = 0.24\ \text{J/cm}^2$

光电导光折变灵敏度 $\delta_{n1}^{-1} = 0.03 \times 10^3\ \text{J/cm}^2$

$S_{n1}^{-1} = 0.13\ \text{mJ/cm}^2$

$S_{n2}^{-1} = 0.1 \times 10^3\ \text{J/cm}^2$

(2) KTN 晶体生长

用泡生法或顶部籽晶提拉法技术生长。生长周期长，一块 $35 \times 33 \times 18\ \text{mm}^3$ 的晶体的生长周期为 15 d。$KTaO_3$ 和 $KNbO_3$ 二元体系相图表明，在整个组成范围，他们都可以以任意比例形成固溶体，因此，当用以降温为基本技术的上述二种方法来生长 KTN 晶体时，晶体的组分从开始到结束会有偏移。如图 6.4-15 所示，晶体生长温度从 T_1 降到 T_2 时，晶体中的组分将从 X_1 偏移到 X_2，熔体的组分将从 Y_1 变成 Y_2。晶体中成分不均匀性 $X_1 - X_2$（摩尔）=（$T_1 - T_2$）/600。组分不均匀是固熔体晶体无法回避的一个棘手的问题。在晶体生长工艺上只能采用一些方法尽量减小不均匀的程度。如用大坩埚盛入大容量的原料来生长尺寸相对小的晶体或连续补充原料等方法。

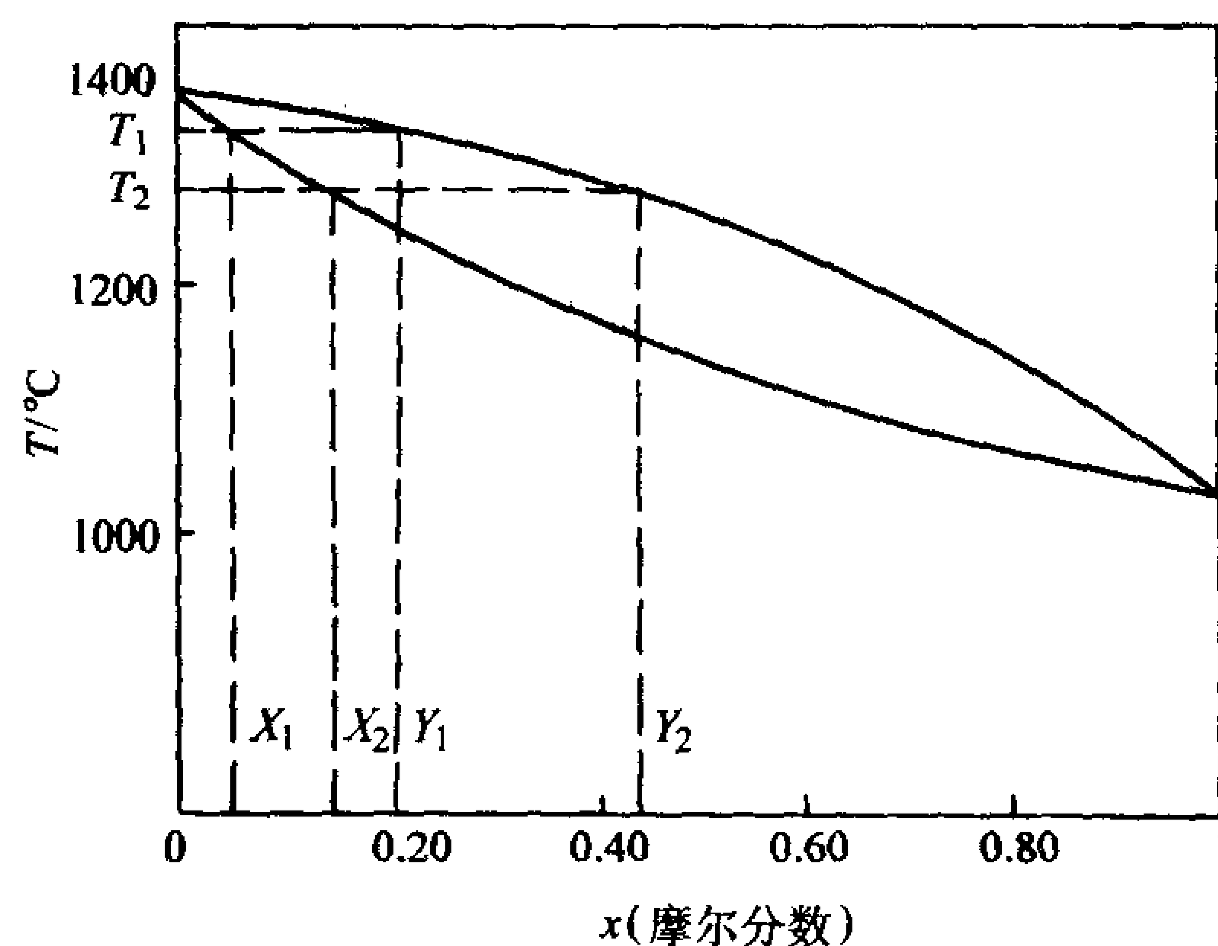


图 6.4-15 $KTaO_3$ 与 $KNbO_3$ 体系相图

5.5 铌酸锶钡晶体

从 $SrNb_2O_6$ 与 $BaNb_2O_6$ 二元体系相图可知，在 50%（摩尔）$BaNb_2O_6$ 附近，该体系同成分熔化。$BaNb_2O_6$ 组分在 $0.25 \leqslant x \leqslant 0.75$ 范围，体系的液相线和固相线非常接近，因此可直接从熔体中生长该范围内某一组分的铌酸锶钡晶体，熔点为 1 470℃，其化学式为 $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$，简式为 SBN 或 SBN：x，属四方晶系，点群为 $C_{4v} - 4\ mm$，空间群为 $C_{4v}^2 - P4bm$。晶格常数为 $a = 12.430$，$c = 3.941$，其正确值还会因组分变化略有变化。一个 SBN 晶胞中分子数 $Z = 5$。图 6.4-16 为具有四方相钨青铜结构 SBN 晶体的结构在（001）面上的投影。对一个晶胞而言，其通式可为 $(A_1)_4(A_2)_2C_4B_{10}O_{30}$，所以，在一个晶胞中会有 10 个共顶点的（$BO_6$）八面体，形成 10 个空位，其中 2 个 A_1 空位，4 个 A_2 空位，4 个 C 空位，A_1，A_2，C 和 B 分别为 15 配位，12 配位，9 配位和 6 配位格位。Ba^{2+} 和 Sr^{2+} 占有 12 和 15 配位格位，Nb^{5+} 占有 6 配位格位。但 A 格位通常只填充了 5/6，是非充满型结构。掺杂离子可进入 12 配位格位，但也可进入 9 配位格位和 6 配位格位，其性质将随进入的格位而异。Ce 离子在 12 配位格位，使 SBN 晶体呈粉红色有宽吸收带（0.4～0.6 μm），Ce 离子进入 9 配位格位，SBN 晶体呈浅黄绿色，其吸收可延伸到近红外。纯 SBN 晶体无色，密度为 5.4 g/cm³，莫氏硬度为 5.5。

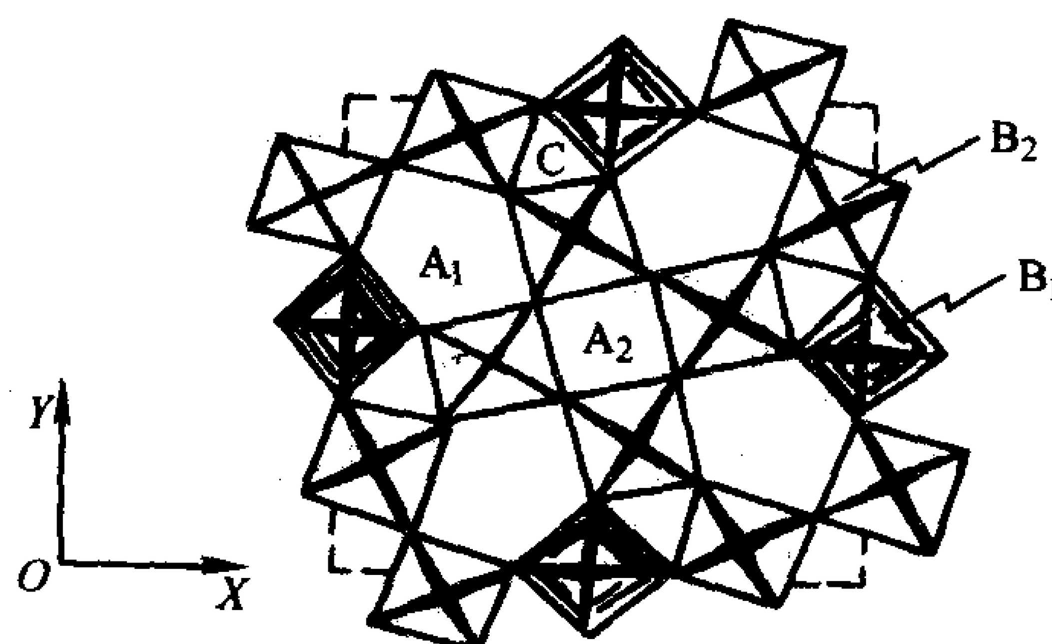


图 6.4-16 SBN 晶体的结构在（001）面上的投影

SBN 晶体具有优良的电光性能和光折变性能，在电光调制、全息介质存储和热电探测等方面得到应用。

(1) SBN 晶体性质

① 光性 负光性单轴晶。

② $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$ 的性能见表 6.4-11。

表 6.4-11 $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$ 的性能

性能		$X = 0.75$	$X = 0.50$	$X = 0.25$
有效光电系数 $r_c = (n_e/n_o)^3(r_{33} - r_{13})$	直流	—	205×10^{-12} m/V	$1\ 380 \times 10^{-12}$ m/V
	1 MHz	38×10^{-12} m/V	76×10^{-12} m/V	64×10^{-12} m/V
	15 MHz	4×10^{-12} m/V	90×10^{-12} m/V	1.6×10^{-12} m/V
	100 MHz	—	90×10^{-12} m/V	—
半波电压 $(E//x_3)$ /kV		1.34	0.25	0.037
折射率	n_o	2.314 4	2.312 3	2.311 7
	n_e	2.259 6	2.273 4	2.298 7
相对介电常数	$\varepsilon_{33}/\varepsilon_o$	118	450	3 400

（2）SBN晶体生长

用提拉法技术生长。在 $SrNb_2O_6$ 和 $BaNb_2O_6$ 赝二元体系相图中，50%（摩尔）$BaNb_2O_6$ 的组分是同成分熔化，而且在 $0.25 \leqslant x \leqslant 0.75$ 范围，体系的液相线和固相线非常接近，因此可直接从熔体中生长该范围内某一组分的SBN晶体。通过调节熔体的组成，可生长具有不同电光性能的SBN晶体。晶体生长相对容易，但晶体中核心较重，会影响晶体的光学均匀性。掺杂Ce或Fe可生长具有光折变性能的SBN晶体。用 K^+ 和 Na^+ 取代部分 Ba^{2+} 和 Sr^{2+} 时，可生长通式为 (K_yNa_{1-y}) a (Sr_xBa_{1-x}) bNb_2O_6，简式为KNSBN，成为了一种改性的SBN光折变晶体，掺入Cu原子时成为一种良好自泵浦相位共轭材料。KNBSN的衍射效率高，响应快，晶体容易生长。

6 钛酸盐晶体

6.1 钛酸钡晶体

化学式为 $BaTiO_3$，简式为BTO晶体。$BaTiO_3$ 晶体具有钙钛矿型结构，结构中的氧形成氧八面体，钛位于氧八面体的中央，钡则处于8个氧八面体的间隙里，如图6.4-17所示。

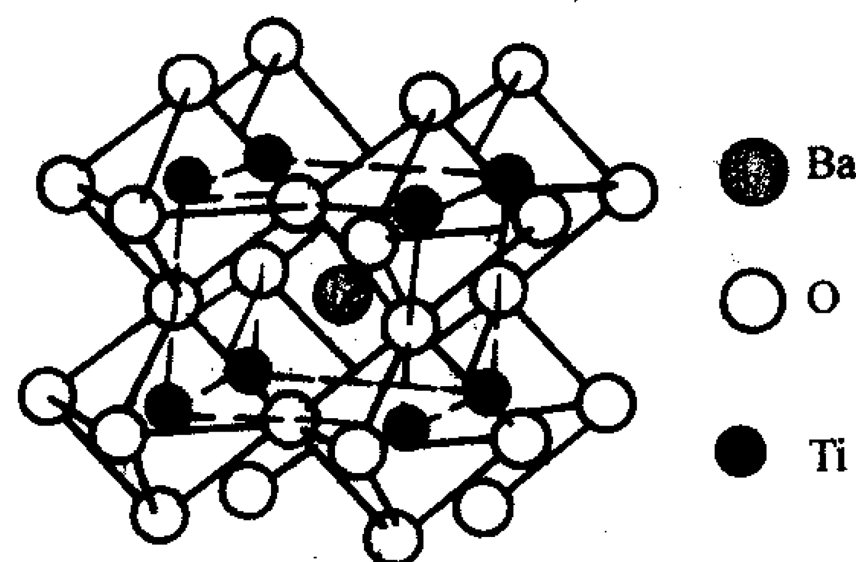


图6.4-17 $BaTiO_3$ 晶体结构中的氧八面体的排列

当温度高于1 460℃时，$BaTiO_3$ 的结构为六方晶系（点群 $D_{6h}-6/mmm$，空间群 $P-6_3/mmc$）。当温度高于132℃低于1 460℃时，$BaTiO_3$ 的结构具有立方对称性（点群 O_h-m3m，空间群 O_h^1-Pm3m），此时属顺电相。当温度降至132℃，高于13℃时，$BaTiO_3$ 结构转变成四方对称性（点群 C_{4v} – 4 mm，空间群 $C_{4v}^1-P4\ mm$），此时属铁电相。晶体沿 c 轴自发极化，室温的自发极化强度为 $26\times10^{-2}\ coul/m^2$，四方相时的晶格常数为 $a=3.99$ Å，$c=4.03$ Å。当温度降至13℃，高于−80℃时，$BaTiO_3$ 的结构转变成正交对称性（点群 C_{2v} – mm2，空间群 $C_{2v}^{14}-Amm2$），此时仍属铁电相。其自发极化方向沿原来立方晶系的（011）方向。当温度降至−80℃，$BaTiO_3$ 的结构转变成三方对称性（点群 $C_{3v}-3\ m$，空间群 C_{3v}^5-R3m），仍属铁电相，其自发极化方向沿原来立方晶系的（111）方向。$BaTiO_3$ 晶体在发生顺电－铁电相转变时伴随着Ti和O离子的位移，这类铁电体又称位移性铁电体，钙钛矿结构的铁电体都是属于位移性的铁电体。$BaTiO_3$ 晶体的熔点为1 612℃，密度为6.06 g/cm³。晶体无色透明或带浅褐色，溶于盐酸。

$BaTiO_3$ 晶体是一个典型的铁电体，它对铁电相变、铁电畴等方面的基础研究有重要的贡献，它还具有很大的电光系数，高的光折变灵敏度和高的激光损伤阈值，使其成为一个非常重要的光折变材料．在实时全息摄影和存储，光计算，实时信号和图像处理等方面有重要应用。其不足之处是响应时间过长（秒级），掺入杂质离子（Fe^{3+} 等）可提高 $BaTiO_3$ 晶体的响应速度，电光系数和光电导。

（1）$BaTiO_3$ 晶体的性质

① 光性　负光性单轴晶。

② 透光波段　0.4~6.3 μm。

③ 折射率见表6.4-12。

表6.4-12 $BaTiO_3$ 晶体的折射率

波长/nm	n_o	n_e
488	2.520 0	2.447 8
514.5	2.491 2	2.424 9
632.8	2.416 0	2.363 0

④ 介电常数（室温）　1 kHz　$\varepsilon_c=140$，$\varepsilon_a=4\ 600$；10 kHz　$\varepsilon_c=70$，$\varepsilon_a=1\ 300$。

⑤ 电光系数　$r_c{}^\sigma=108\times10^{-12}$ m/V，$r_c{}^s=23\times10^{-12}$ m/V，$r_{33}{}^s=28\times10^{-12}$ m/V，$r_{13}{}^3=8\times10^{-12}$ m/V，$r_{51}^\sigma=1\ 640\times10^{-12}$ m/V，$r_{51}^s=820\times10^{-12}$ m/V。

⑥ 光折变性质

电荷类型：空穴。

有效光折变电荷密度：$10^{16}\sim10^{18}/cm^3$

折射率光栅与光场的相位差：90°

暗电导：$6\times12-{}^{12}/\Omega\cdot cm$

光伏场：10 V/cm

电荷光伏漂移值：（7±1）mm

电荷扩散长度：（100±5）nm

记录衰减时间：$10\sim10^2$ s（能量密度100 mJ/cm²）

光伏特记录灵敏度：$S_{nl}{}^{-1}=500\sim1\ 000$ mJ/cm²

光伏特折射率变化最大值：$\Delta n=2.2\times10^{-5}$（与入射光强有关）

光电导记录灵敏度：$S_{nl}{}^{-1}=0.1\sim10$ mJ/cm²

两波耦合响应时间：0.3~0.4 s

（2）$BaTiO_3$ 晶体生长

用助熔剂法或顶部籽晶提拉法技术生长。但是，助熔剂法只能生长厚度在1 mm左右的蝴蝶状孪生晶体，且晶体中还会有熔剂的包杂，不能满足现代技术的要求。通常用顶部籽晶提拉法生长块状晶体。选择纯度为99.999%的 TiO_2 和 $BaCO_3$ 试剂为晶体生长的原材料。按化学反应式 $BaO+TiO_2\rightarrow BaTiO_3$ 计算实验需要原材料的总量，过量的 TiO_2 作为助熔剂。按照 $BaTiO_3-TiO_2$ 二元体系相图，选择合适的 $BaTiO_3$ 和 TiO_2 的组成，使 $BaTiO_3$ 晶体在低于立方相－六方相相变温度（1 460℃）的条件下生长。待含有 $BaTiO_3$ 和 TiO_2 的熔盐熔化后经过合适的温度程序，在结晶温度引入以一定转速转动的有一定取向的籽晶，通过缓慢降温（0.2~0.5℃/h），使高温熔盐中的 $BaTiO_3$ 组分在籽晶上结晶长大至所要求的直径，然后开始等径地慢慢提拉（0.5~1 mm/d）至所要求的厚度。晶体生长结束并脱离液面后，从高温到室温要经历立方相→四方相的相变（132℃）。为了避免相变发生时引起的晶体开裂，应使晶体在合适的热条件下（低的温度梯度和降温速率）生长和经过缓慢降温（2.5℃/h）的退火处理。在低的氧分压（10^{-12} atm）下退火能使 $BaTiO_3$ 晶体的响应速度提高10倍。

$BaTiO_3$ 晶体的最终质量和性能的优劣与晶体生长所用原料纯度的重复性，样品定向、切割和抛光工艺的精细程度，样品的单畴化程度及晶体生长后退火热处理的条件等各个步骤都密切相关。如原材料中杂质离子微小量的差别会直接影响晶体的颜色。

7 准位相匹配材料

自20世纪60年代开始，超晶格材料成为人们研究的一个热点。从组成材料来看，超晶格可分为半导体超晶格，金属超晶格，介电体超晶格等。一开始人们主要研究半导体和金属超晶格，因其调制周期为纳米尺度，又可称之为纳米超

晶格。随着光电子技术的发展，介电超晶格的研究也受到人们注意。介电超晶格调制周期为微米量级，与光波波长相当。所以介电超晶格可用来实现非线性光学过程中的准位相匹配技术。准位相匹配理论是指利用周期性调制的正负畴结构来实现位相匹配。在非线性激光频率变换过程中，由於光波频率的折射率色散，如果不采取位相匹配措施，其变频转换效率将是很低的。为了提高转换效率，必须使转换过程满足一定的位相匹配条件。在均匀介质中采用双折射位相匹配方法，而在介电体超晶格材料中，可以采用准位相匹配技术。

7.1 准位相匹配技术的基本原理

光波入射到物质内部，由于光波电场的作用，物质中出现了偶极子振动，因而产生了频率与光波相同的极化波。如果光波电场很弱，那极化与电场的关系是线性的，但如果通过物质（如非线性晶体）的光波电场很强时，就会出现非线性的的极化波。这个非线性极化波可以分解为基频极化波（频率与入射光相同），第二谐性极化波（频率为入射光的两倍）和直流极化三项。第二谐性极化波产生的光波是入射光的二次谐波。在晶体中，第二谐性极化波的速度同入射光的速度是一样的，但是第二谐性极化波所发出的光波（即光的二次谐波），由于它的频率为入射光的两倍，按折射率的正常色散，其传播速度要慢一些，赶不上第二谐性极化波。由于这种速度上的差别，由第二谐性极化波在任一时刻所发出的光波与它在稍前一时刻所发出来的光波的位相不同，总的叠加效果相互抵消而不能获得有效输出。从倒格矢空间看，非线性变频过程需要同时满足能量守恒和动量守恒的条件，通常情况下倍频过程存在波矢失配，转换过程不满足动量守恒因而转换效率很低。而准位相匹配技术则可以利用超晶格结构提供适当的倒格矢，补偿转换过程中的波矢失配，满足准动量守恒条件，即 $k_{2\omega}-2k_{\omega}-G=0$，其中 $k_{2\omega}$、k_{ω} 分别为二次谐波和基波的波矢，G 为超晶格提供的倒格矢。满足准位相匹配条件后转换效率可显著提高。如图 6.4-18 所示，A 为完全位相匹配，B 为准位相匹配，C 为完全不匹配，l_c 为相干长度。

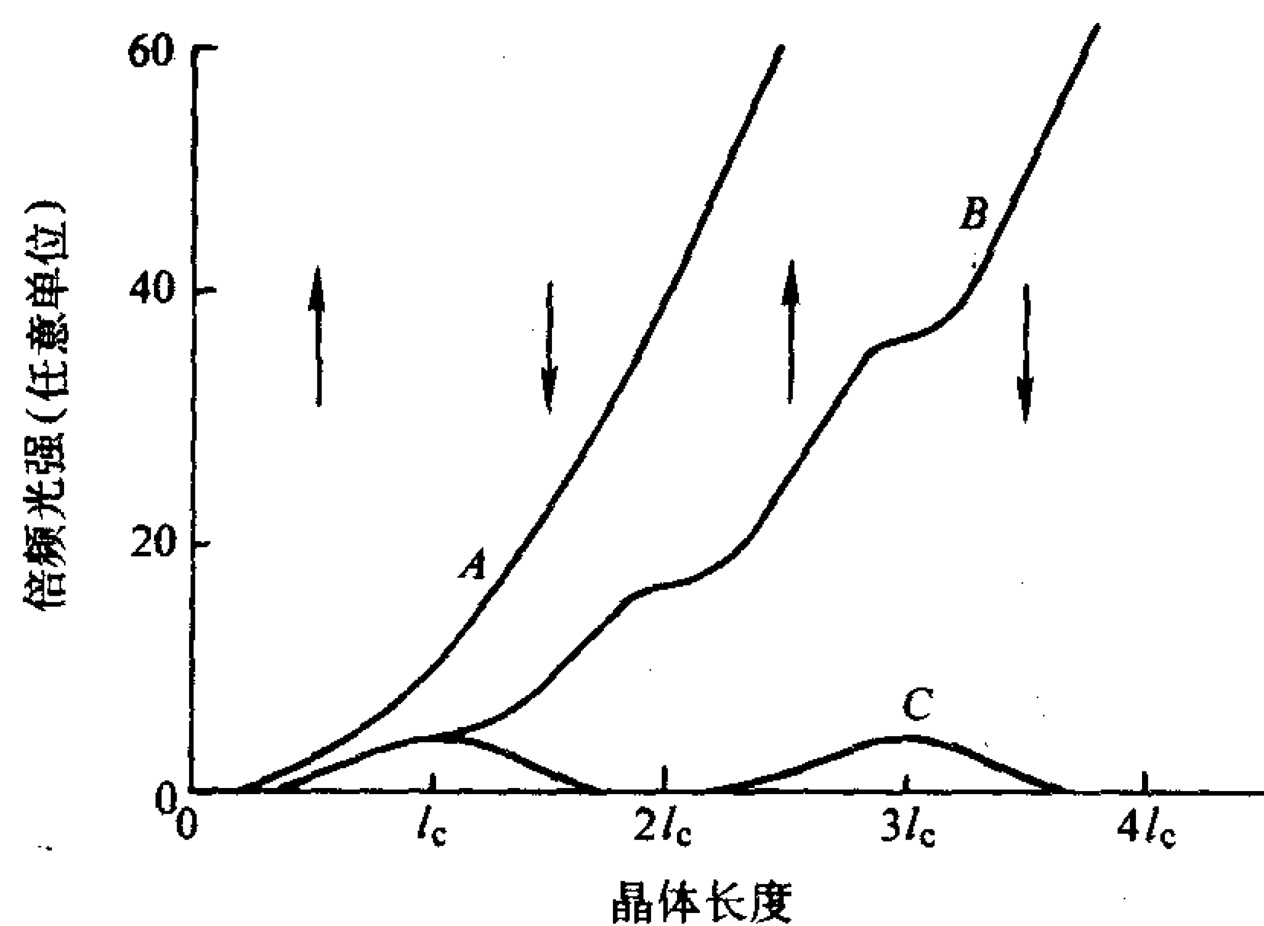


图 6.4-18 满足准相位匹配后转换效率的变化

7.2 准位相匹配材料的制备

介电超晶格可以是体块材料，也可以是波导材料。重要的超晶格制备方法有电子束扫描法、质子交换法以及外电场脉冲极化法等。波导型介电体超晶格可用质子交换等方法制备，这种制备技术已比较成熟。体块型的介电超晶格最常用直流电场脉冲极化法。这种方法成畴的质量较高，可制备各种复杂的一维甚至二维结构。目前已用这种方法制备了 LN、LT、KTP、$Gd_2(MoO_4)_3$ 晶体周期性畴结构的材料。图 6.4-19 为室温直流电场脉冲极化示意。超晶格的周期已可做到 5～10 μm，最小的可做到 1.7 μm，对应的倍频频率波长可达到紫外波段，制备的超晶格的长度也已可达 5～6 cm。由于频转换效率与超晶格长度的平方成正比，长的样品可以使转换效率大大增加。

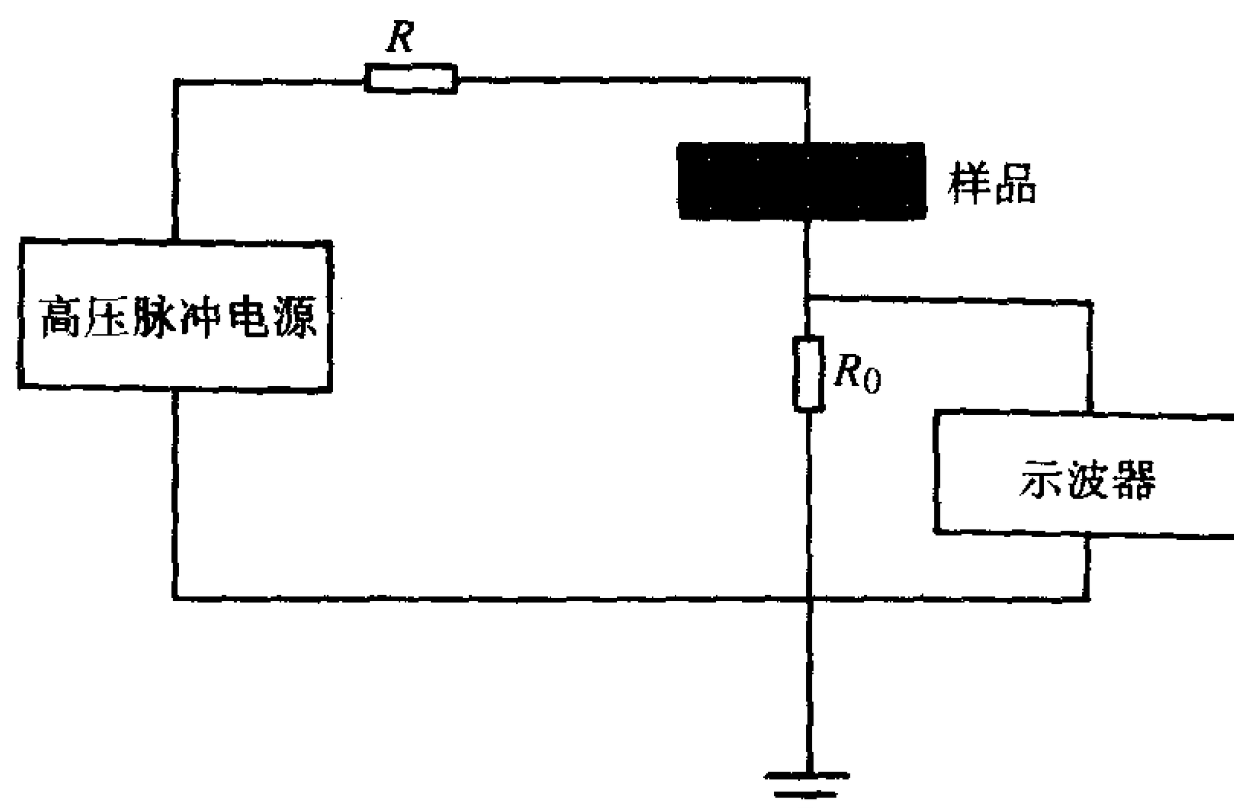


图 6.4-19 室温直流电场脉冲极化示意图

7.3 准位相匹配技术的优缺点

与传统的双折射匹配技术比较，准位相匹配技术有下述可取之处：①准位相匹配技术对材料的双折射率的大小没有要求，使双折射率较小的材料（如 LN、LT 等）所具有的较大非线性光学系数的特点得到充分发挥。②有些材料（如 KTP、LN）最大的非线性系数为 d_{33}，而传统的双折射位相匹配中，由于匹配过程中要用不同的偏振光，无法利用材料最大非线性系数。而准位相匹配中就不存在这个问题，利用准位相匹配可以实现基波和谐波偏振态相同的匹配方式（如 ee→e 的匹配），因而可以利用这些材料的最大非线性系数；③准位相匹配时，入射光垂直入射不存在离散角问题，对不同波长均能进行非临界匹配。

目前，制备介电超晶格几个最重要的方法都不能提供较厚的样品，致使超晶格的通光面积太小，但随着制备工艺的改进和提高，这种不足之处会得到克服。

准位相匹配技术最主要的应用是对近红外激光光源实现倍频，三倍频，满足现代科学和工业技术对蓝、紫等短波长激光光源的需求。光学超晶格还可应用于光参量振荡方面。而光学超晶格的光学参量振荡具有可调谐范围大，低阈值，高效率等优点，可在波导材料中实现，也可在体块材料中实现。此外，准位相匹配技术还可在准周期超晶格中得到应用。

8 半导体型非线性光学晶体

半导体晶体除了具有特有的电性质外，还具有非线性光学性质。半导体型非线性光学晶体的透光波段宽，有的可达远红外区域，因此它可应用于远红外光波（5 μm 以上）的频率转换等一系列非线性光学技术中，使紫外－可见－近红外波段的非线性光学技术的研究和应用拓展到远红外波段。半导体型非线性光学晶体分为二大类：体型半导体和量子阱与超晶格材料。

8.1 体型半导体非线性光学晶体

体型半导体非线性光学晶体是单晶半导体，它包含单质型半导体晶体、二元和三元化合物型半导体晶体。

8.1.1 单质型半导体晶体

(1) Te（碲）单晶体

Te 单晶的主要性质

① 密度 6.25 g/cm³。

② 熔点 452℃，沸点 1 390℃。

③ 莫氏硬度 2~2.5，解理面 {10$\bar{1}$0}。

④ 对称性 三方晶系（常温，常压），点群为 D_3-32，空间群为 $D_3^4-P3_121$，正光性单轴晶。

⑤ 透光波段 3.8~32 μm。

⑥ 折射率色散公式

波长（λ）：4~14 μm

$$n_o^2=18.5346+\frac{4.3289\lambda^2}{\lambda^2-3.9810}+\frac{3.78\lambda^2}{\lambda^2-11.813}$$

$$n_e^2=29.5222+\frac{9.3068\lambda^2}{\lambda^2-2.5766}+\frac{9.235\lambda^2}{\lambda^2-13.521}$$

波长（λ）：8.5~30.3 μm

$$n_o^2=4.0164+\frac{18.8133\lambda^2}{\lambda^2-1.1572}+\frac{7.3729\lambda^2}{\lambda^2-10}$$

$$n_e^2=1.9041+\frac{36.8133\lambda^2}{\lambda^2-1.0803}+\frac{6.2456\lambda^2}{\lambda^2-10}$$

⑦ 非线性光学系数

d_{11}（10.6 μm） = （16.5±0.3）$\times10^{-10}$ m/V

d_{11}（28 μm） = （5.7±1.9）$\times10^{-10}$ m/V

⑧ 激光损伤阈值 4.5×10^7 W/cm^2（λ=10.6 μm，τ_p=190 ns）

Te晶体用提拉法技术生长，但生长高质量的单晶体有一定困难。

（2）Se（硒）单晶体

Se单晶的主要性质

① 熔点 221℃。

② 对称性 属三方晶系，点群为 D_3-32，空间群为 $D_3^4-P3_121$。正光性单晶轴。

③ 透光波段 0.7-21 μm。

④ 1.06 μm，10.6 μm的折射率见表6.4-13。

表6.4-13 Se单晶体的折射率

波长/μm	n_o	n_e
1.06	2.79	3.61
10.6	2.46	3.48

⑤ 非线性光学系数

d_{11}（10.6 μm） = （9.7±2.5） $\times10^{-11}$ m/V

d_{11}（28 μm） = （18.4±8.8） $\times10^{-11}$ m/V

⑥ 线性吸收系数见表6.4-14。

表6.4-14 线性吸收系数

波长/μm	α/cm^{-1}
5.3	1.4
1.06	1.09

Se晶体用熔体提拉法技术生长。

8.1.2 二元化合物型半导体晶体

二元化合物型半导体晶体属于硫化锌结构型的离子晶体，它存在二种同质异构体，一种是闪锌矿结构，即立方硫化锌（α-ZnS）结构，另一种是纤维锌矿结构，即六方硫化锌（β-ZnS）结构，属于α-ZnS结构的晶体有GaAs，ZnSe等，属于β-ZnS的晶体有CdS，CdSe等。

（1）GaAs晶体

GaAs晶体的主要性质

① 熔点 为1 238℃，密度为5.34 g/cm^3。

② 对称性 属立方晶系，点群为 $T_d-\bar{4}3$ m，空间群为 $T_d^2-F\bar{4}3$ m，解理面为 {011} 和 {111}。

晶格常数为 a=（0.565 33±0.000 02）nm，晶胞内分子数 $Z=4$

③ 透光波段 0.9~17 μm。

④ 不同波长的折射率见表6.4-15。

表6.4-15 GaAs晶体的折射率

波长/μm	n_o	波长/μm	n_o
8.0±0.05	3.340±0.004	14.5±0.05	2.82±0.004
10.0±0.05	3.315±0.004	15.0±0.05	2.73±0.004
11.00±0.05	3.045±0.004	17.0±0.05	2.59±0.004
13.00±0.05	2.970±0.004	19.0±0.05	2.41±0.004
13.70±0.05	2.895±0.004	2.21±0.01	2.21±0.004

⑤ 非线性光学系数

$d_{14}=165\ d_{36}$ KDP（λ=0.69 μm）

$d_{14}=560\pm100\ d_{36}$ KDP（λ=1.06 μm）

$d_{14}=295\pm100\ d_{36}$ KDP（λ=10.6 μm）

⑥ 电光系数 r_{41}=1.6-1.7×10^{-12} m/V。

半波电压 V_π=5~9 kV。

⑦ 介电常量 ε=12.53（室温）。

GaAs晶体生长用液封熔体提拉法技术或水平温度梯度法技术生长。GaAs可制作成多量子阱材料。也可作为光位相和光放大调制材料。

（2）ZnSe晶体

ZnSe晶体主要性质

① 熔点 1 520℃。

② 对称性 属立方晶系，点群为 $T_d-\bar{4}3$m，空间群为 $T_d^2-\bar{4}3$m，晶格常数为 a=0.566 7 nm。

③ 透光波段 0.5~22 μm。

④ 折射率 n_o=2.66（λ=0.546 μm）

n_o=2.30（λ=10.6 μm）

⑤ 电光系数

$r_{41}^{o}=2.0\times10^{-12}$ m/V（λ=0.54 μm）

$r_{41}^{o}=2.0\times10^{-12}$ m/V（λ=0.633 μm）

$r_{41}^{o}=2.2\times10^{-12}$ m/V（λ=10.6 μm）

ZnSe晶体用升华法技术生长。对原材料纯度有很高的要求。ZnSe晶体可用作为氦-氖激光和大功率激光器的变频材料，也是一种ZnSe系列超晶格和多量子阱结构的材料。

（3）CdS晶体

CdS晶体的主要性质

① 熔点为1 500℃（10大气压），升华温度（1大气压）为980℃，密度为4.82 g/cm^3，微溶于水，莫氏硬度为3~3.5。

② 对称性 属六方晶系，点群为 $C_{6v}-6$ mm，空间群为 $C_{6v}^4-P6_3mc$，正光性单轴晶。

③ 透光波段 0.5~16 μm。

④ 不同波长折射率见表6.4-16。

表6.4-16

波长/μm	n_o	n_e
0.515	2.743	2.726
0.524	2.681	2.680
0.600	2.493	2.511
0.800	2.374	2.392
1.00	2.334	2.352
1.25	2.312	2.320
1.40	2.304	2.321

⑤ 电光系数

$\gamma_c^{o}=4\times10^{-12}$ m/V（波长=0.633 μm）

$$\gamma_{13}^{a} = 1.1\times10^{-12}\ \text{m/V}$$
$$\gamma_{33}^{a} = 2.4\times10^{-12}\ \text{m/V}$$
$$\gamma_{51}^{a} = 3.7\times10^{-12}\ \text{m/V}$$

CdS 晶体用升华法或气相反应法制备。CdS 晶体可作为电光调制，四波混频相位共轭等器件的材料。

(4) CdSe 晶体

CdSe 晶体的主要性质

① 光性　正光性单轴晶。

② 对称性　属六方晶系，点群为 $C_{6v}-6\ \text{mm}$，空间群为 $C_{6v}^{4}-P6_3mc$。

③ 透光波段　0 .75～20 μm。

④ 折射率色散公式

$$n_o^{\ 2} = 4.224\ 3 + \frac{1.768\lambda^2}{\lambda^2-0.227} + \frac{3.12\lambda^2}{\lambda^2-3\ 380}$$

$$n_e^{\ 2} = 4.200\ 9 + \frac{1.887\ 5\lambda^2}{\lambda^2-0.217\ 1} + \frac{3.646\ 1\lambda^2}{\lambda^2-3\ 629}$$

⑤ 非线性光学系数

$$d_{15}\ (10.6\ \mu\text{m}) = (0.2\pm0.02)\ d_{36}\ (\text{GaAs}) = (1.8\pm0.18)\ \times10^{-11}\ (\text{m/V})$$

⑥ 晶体表面损伤阈值见表 6.4-17。

表 6.4-17　晶体表面损伤阈值

波长/μm	脉宽/ns	阈值/MW·cm⁻²
1～2	10	>50
1.833	300	30
2.36	30	50

⑦ 线性吸收系数见表 6.4-18。

表 6.4-18　线性吸收系数

波长/μm	吸收系数/cm⁻¹
1.06	0.02
1.32	0.01
4	0.04
10.6	0.016
16	0.72

CdSe 晶体用气相化学反应法（CVD）技术生长，它是重要的激子非线性多量子阱材料，具有很强的非线性性能，可在可见光波段工作，在光通信等方面具有应用价值。

8.1.3　三元化合物半导体晶体

这类晶体组分复杂，而且蒸气压大，晶体生长时很难控制正确的化学计量比，有的组分还有毒性。所以生长高质量晶体难度较大，限制了这类晶体的应用。

(1) $AgGaS_2$ 晶体

$AgGaS_2$ 晶体的主要性质

① 熔点　1 020℃，不潮解。

② 对称性　属四方晶系，点群为 $D_{2d}-\bar{4}2\ \text{m}$，负光性单轴晶。

③ 透光波段　0.5～13 μm。

④ 折射率色散公式

$$n_o^{\ 2} = 3.628\ 0 + \frac{2.168\ 6\lambda^2}{\lambda^2-0.100\ 3} + \frac{2.175\ 3\lambda^2}{\lambda^2-950}$$

$$n_e^2 = 4.017\ 2 + \frac{1.527\ 4\lambda^2}{\lambda^2-0.131} + \frac{2.169\ 9\lambda^2}{\lambda^2-950}$$

⑤ 二次谐波相位匹配角见表 6.4-19。

表 6.4-19　二次谐波相位匹配角

波长/μm	SHG 位相匹配角
3.39	33°
10.6	67.5°

⑥ 非线性光学系数

$$d_{36}\ (10.6\ \mu\text{m}) = (0.15\pm0.03)\ d_{36}\ (\text{GaAs}) = (1.34\pm0.25)\ \times10^{-11}\ \text{m/V}。$$

⑦ 晶体表面的损伤阈值见表 6.4-20。

表 6.4-20　晶体表面损伤阈值

波长/μm	脉宽/ns	阈值/10⁶MW·cm⁻²
0.694	10	20
1.06	35	25
1.06	0.02	3×10^3
10.6	150	10
10.6	200	25

⑧ 线性吸收系数　$\alpha<0.09\ \text{cm}^{-1}$。

$AgGaS_2$ 晶体用下降法技术生长，它可用作红外波段激光倍频、混频和参量振荡等器件的材料。

(2) $AgGaSe_2$ 晶体

$AgGaSe_2$ 晶体的主要性质

①熔点　860℃。

②晶体对称性　属四方晶系，点群 $D_{2d}-\bar{4}2\text{m}$，晶格常数为 $a=0.598\ 77$ nm，$c=1.088\ 36$ nm，负光性单轴晶。

③ 透过波段　0.71～18 μm。

④ 折射率色散公式

$$n_o^2 = 4.645\ 3 + \frac{2.205\ 7\lambda^2}{\lambda^2-0.187\ 9} + \frac{1.837\ 7\lambda^2}{\lambda^2-1\ 600}$$

$$n_e^2 = 5.291\ 2 + \frac{1.397\ 0\lambda^2}{\lambda^2-0.284\ 5} + \frac{1.928\ 2\lambda^2}{\lambda^2-1\ 600}$$

⑤ 位相匹配角　实现 10.6 μm 二次谐波的位相匹配角 $\theta_{\text{I}}=35°$，$\theta_{\text{II}}=52°$。

⑥ 非线性光学系数

$$d_{36}\ (10.6\ \mu\text{m}) = (0.37\pm0.04)\ d_{36}\ (\text{GaAs}) = (3.3\pm0.3)\ \times10^{-11}\ \text{m/V}。$$

⑦ 晶体表面的损伤阈值见表 6.4-21。

表 6.4-21　晶体表面损伤阈值

波长/μm	脉宽/ns	工作方式	阈值/MW·cm⁻²
1.06	35	单脉冲	30
1.06	35	复脉冲	11
10.6	200		2

⑧ 线性吸收系数　$\alpha=0.089\ \text{cm}^{-1}$（$\lambda=10.6\ \mu\text{m}$）。

$AgGaSe_2$ 晶体用下降法技术生长，在晶体生长后冷却到室温过程中，由于它沿 c 轴有反常膨胀现象，易于炸裂，而且 Se 又容易挥发，在原料制备和晶体生长过程中容易造成原料组分偏离，因此很难获得高光学质量完整的 $AgGaSe_2$ 晶体。但它是一个在激光通讯和军事技术方面有重要应用的红外非线性光学晶体。

(3) Ag_3AsS_3 晶体

Ag_3AsS_3 晶体的主要性质

① 对称性　属三方晶系，点群为 $C_{3v}-3\ \text{m}$，负光性单轴晶。

② 透光波段　0.6～13 μm。

③ 折射率色散公式

$$n_o^2 = 9.220 + \frac{0.445\,4}{\lambda^2 - 0.126\,4} - \frac{1\,733}{1\,000 - \lambda^2}$$

$$n_e^2 = 7.007 + \frac{0.323\,0}{\lambda^2 - 0.119\,2} - \frac{660}{1\,000 - \lambda^2}$$

④ 非线性光学系数

d_{15}（10.6 μm）=0.13 d_{36}（GaAs）
=（1.13 ± 0.25）×10^{-11} m/V。

d_{22}（10.6 μm）=0.2 d_{36}（GaAs）
=（1.8 ± 0.25）×10^{-11} m/V。

⑤ 晶体表面损伤阈值见表 6.4-22。

表 6.4-22 晶体表面损伤阈值

波长/μm	脉宽/ns	阈值/MW·cm^{-2}
1.06	18.20	20
1.06	0.02	6×10^3
10.6	220	50

⑥ 线性吸收系数（T=300 K）见表 6.4-23。

表 6.4-23 线性吸收系数

波长/μm	偏振类型	吸收系数/cm^{-1}
0.679	o	0.83
1.06	-	0.2
9.2	-	0.29
9.3	e	0.53
10.6	-	0.45
14	-	100
20	-	10

$AgAsS_3$ 晶体用下降法技术生长，可用于红外频率转换器件。

(4) $CdGeAs_2$ 晶体

$CdGeAs_2$ 晶体主要性质

① 熔点 662℃。

② 晶体对称性 属四方晶系，点群 $D_{2d}-\bar{4}2m$，正光性单轴晶。

③ 透过波段 2.4～18 μm。

④ 折射率色散公式

$$n_o^2 = 10.106\,4 + \frac{2.298\,8\lambda^2}{\lambda^2 - 1.087\,2} + \frac{1.624\,7\lambda^2}{\lambda^2 - 1\,370}$$

$$n_e^2 = 11.801\,8 + \frac{1.215\,2\lambda^2}{\lambda^2 - 2.697\,10} + \frac{1.692\,2\lambda^2}{\lambda^2 - 1\,370}$$

⑤ 非线性光学系数

d_{36}（10.6 μm）=（2.6±0.4）d_{36}（GaAs）
=（2.35±0.38）×10^{-10} m/V。

⑥ 表面损伤阈值 激光波长为 10.6 μm，脉宽为 160 ns 时的损伤阈值为 4×10^7 W/cm^2。

⑦ 线性吸收系数见表 6.4-24。

表 6.4-24 线性吸收系数

波长/μm	吸收系数/cm^{-1}
5.85	1.5
9～11	0.23
11～18	>0.23

$CdGeAs_2$ 晶体用下降法技术生长。它是现有三元化合物中透光波段较宽、非线性光学系数和折射率最大的红外非线性光学材料，可用于红外激光变频器件。

8.2 量子阱结构材料和超晶格材料

现代半导体生长技术的进展，已能在原子水平上控制组分及厚度来生长半导体异质结材料．所谓量子阱结构是指由若干层超薄半导体组成的结构，这些超薄层的组分不同，而且一层一层交替生长。如果其带隙介质层的厚度小于支配载流子量子力学的特征长度，则可观察到量子效应。这种效应显著改善该结构的电子学和光学性质，且优于相应的“体”型化合物。实验已证明量子阱结构对光激励和电激励的响应明显增强，减少维数可以改变带结构，激子能级等物理性质，从而导致不同的线性，非线性和电光效应，特别是使这种材料的激光特性会有显著的改变，所以人们对其及激光特性的研究较为深入，并已得到应用。但是量子阱结构材料的非线性光学性质在光信号产生、处理和传输的应用也是很有希望的，如 GaAs/AlGaAs 和 InP/InGaAsP 等量子阱结构已用作为双稳态器件的材料。

两种以上不同材料薄层周期性地交替（较多周期）生长，即构成超晶格材料，不同的材料可以是组分不同的，如 GaAs/AlGaAs 和周期性掺质的半导体结构，如 Si/Si（P）。这种超晶格材料也如量子阱结构材料那样使材料的电子学和光学性质得到显著改善，也会带来对其非线性光学性质的改进。

制备量子阱结构和超晶格材料方法是金属有机化合物气相沉淀（MOCVD）和分子束外延（MBE）二种技术。

9 有机非线性光学晶体

自从石英晶体表现出具有非线性效应以后，主要在无机材料中发掘了一批有实用价值的非线性光学晶体。从 20 世纪 80 年代开始半导体激光器持续的突破性进展，使小型化光电子器件的发展获得了一个重要条件，特别是微小型蓝绿激光在光存储，激光打印，水下激光通讯等领域有着重要的应用。因此需要发展高效的半导体激光（0.8～1.0 μm）的倍频材料。用粉末法技术对一些没有对称中心结构的有机晶体的粉末材料进行筛选，发现一些有机晶体的非线性光学系数比无机晶体的要大 1～2 个数量级，使有机非线性光学晶体成为发展非线性光学晶体中的一个新的领域。

在仔细研究具有非线性光学效应的有机晶体后，可以认为组成这些有机晶体的有机化合物的分子结构有如下特点：①在分子结构中存在共轭共键；②在分子结构中存在电子的受主基团和施主基团；③在分子中可以发生电荷转移。这些特点都是使这些有机分子可以具有比较大的偶极矩。当光波入射和通过由这种极性分子按没有对称中心的结构堆积的物质（有机非线性光学晶体）时，由于光波电场的作用，物质中出现能成为发射新光波的辐射源的偶极子振动，因而产生频率与光波相同的极化波。如果光波电场很弱，那么极化与电场的关系是线性的；但如果通过物质的光波电场很强时，就会出现非线性的畸变的极化波。这个非线性极化波可以分解为基频极化波（频率与入射光相同），第二谐性极化波（频率为入射光的二倍）和直流极化三项。第二谐性极化波产生的光波就是入射光的二次谐波。在满足入射光和倍频光位相匹配的方向上就可以实现有效的倍频光输出。

我们知道晶体有三十二种对称类型（点群），其中只有二十种点群的晶体是没有对称中心的，它们是 1，2，m，222，4，422，4 mm，$\bar{4}$，$\bar{4}2$ m，3，32，3 m，6，622，6 mm，$\bar{6}$，$\bar{6}$m2，23，$\bar{4}3$ m。其中 422 和 622 的二阶非线性光学系数全部为 0。所以，有上述三个特点的有机分子以除 422 和 622 二种对称类型以外的十八种对称类型结晶的晶体都具有非线性光学效应。下面介绍一些比较重要的有机非线性光学晶体。

9.1 L精氨酸磷酸盐晶体

L精氨酸磷酸盐晶体的化学式为 $[(H_2N)_2^+CNH(CH_2)_3CH(NH_3)^+COO^-\cdot H_2PO_4^-\cdot H_2O]$，简称LAP晶体。它是由L精氨酸分子与磷酸分子组成的有机分子晶体，两种分子的摩尔比为1:1。在LAP晶体中L精氨酸分子具有一定线度的琏状结构，处于分子二端的羧基（—COOH）和胍基（$NHCNH_2NH$—）形成了一个偶极矩。晶体中的磷酸根（$H_2PO_4^-$）是一个磷氧四面体，其中二个P—O键较长，另二个P—O键较短，使其成为畸变的磷氧四面体，也具有一定的偶极矩。所以LAP晶体中的电偶极子是由这二部分偶极矩的几何叠加而成，是晶体具有非线性光学效应的根源。

LAP晶体的主要性质

① 对称性 属单斜晶系，点群为 C_2-2，空间群为 $C_2^2-P2_1$，晶格常数为 $a=(1.083\pm0.002)$ nm，$b=(0.791\pm0.001)$ nm，$c=(0.732\pm0.002)$ nm，$\beta=98.0°\pm0.1°$。晶胞中分子数 $Z=2$。解理面为{100}，负光性双轴晶 $2V_z=141°$。

② 晶体密度为1.53 g/cm³，熔化温度为114℃，脱水温度为121℃，莫氏硬度为2.7。

③ 透光波段：0.25～1.3 μm。

④ 折射率色散公式

$$n_x^2=2.243\,9+\frac{0.011\,7}{\lambda^2-0.017\,9}-0.011\,1\lambda^2$$

$$n_y^2=2.440\,0+\frac{0.015\,8}{\lambda^2-0.019\,1}-0.021\,2\lambda^2$$

$$n_z^2=2.459\,0+\frac{0.017\,7}{\lambda^2-0.002\,6}-0.016\,2\lambda^2$$

晶体物理学 y 轴平行于晶体学 b 轴，并垂直于 a 轴与 c 轴，c 轴与 a 轴间的夹角 $\beta=98°$，c 轴与 z 轴间的夹角 $\alpha=35°$。

⑤ 位相匹配角度

当1.069 μm→0.532 μm时：

Ⅰ类匹配 $\theta=53°$，54.5°，24°。

$\varphi=2°$，9.5°，90°。

Ⅱ类匹配 $\theta=32°$，67°，90°。

$\phi=0°$，56.5°，60°。

当0.532 μm→0.266 μm时：

Ⅱ类匹配 $\theta=29°$，62°，90°，118°。

$\phi=0°$，49°，51°，132°。

⑥ 非线性光学系数

$d_{21}=2.14d_{36}$ (KDP) $=9.31\times10^{-13}$ m/V

$d_{22}=0.95d_{36}$ (KDP) $=4.13\times10^{-13}$ m/V

$d_{23}=1.03d_{36}$ (KDP) $=4.48\times10^{-13}$ m/V

$d_{36}=1.50d_{36}$ (KDP) $=-6.53\times10^{-13}$ m/V

⑦ 损伤阈值见表6.4-25。

表6.4-25 损伤阈值

波长/μm	脉宽/ns	阈值/GW·cm⁻²
0.526	0.6	60
1.053	1	63
1.064	1	9.8～13.4

⑧ 线性吸收系数见表6.4-26。

表6.4-26 线性吸收系数

波长/μm	吸收系数/cm⁻¹
0.532	<0.001
1.064	0.1～0.18

LAP晶体可用溶液降温法或溶液蒸发法技术生长，可以得到优质大尺寸晶体。LAP晶体是一种优良的变频材料，对1.06 μm激光可实现倍频、三倍频和四倍频，是一种紫外频率转换材料。

在LAP分子中有19个H原子，其中 H_3PO_4 分子中有3个活泼H，胍基（$NHCNH_2NH$—）上有二个活泼H，结晶水（H_2O）上有两个活泼H，总计有8个活泼H，当这些活泼氢被氘化后，由氘化LAP分子组成的晶体即称为氘化LAP晶体，其化学式为 $(DHN)_2CNH(CH_2)_3CH(NHD_2^+)COO^-\cdot D_2PO_4^-\cdot D_2O$。氘化度 $E=19y/8$，y 为DLAP晶体中含氘的摩尔分数。氘化晶体的氘化度对晶体的光吸收性能有较明显影响。与LAP比较，DLAP晶体对1.064 μm光波的吸收有一定程度的改善。

9.2 酰胺类尿素晶体

尿素晶体的化学式为 $CO(NH_2)_2$，其学名为碳酰二胺，化学结构式为 $H_2N-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH_2$。在尿素分子中存在碳氧双键以及尿素晶体中存在分子间的氢键是尿素晶体具有非线性性能的重要原因。由于它是一个小分子，较小的的共轭性能，没有证据说明其分子内的电荷转移，使它的非线性性能比硝基苯及其衍生物小一个数量级。但是它的紫外透过的截止边在2 000 Å，使它可实现高效率的YAG:Nd³⁺激光五次谐波（2 128 Å）的输出。它还具有很好的电光性能。

尿素晶体的主要性质

① 熔点 132.7℃。莫氏硬度为7.2～7.8，易潮解。

② 对称性 属四方晶系，点群为 $D_{2d}-\bar{4}2m$，空间群为 $D_{2d}^5-P\bar{4}2_1m$，解理面为{110}。

③ 光性 正光性单轴晶。

④ 透光波段 0.2～1.8 μm。

⑤ 折射率色散公式

$$n_o^2=2.182\,3+\frac{0.012\,5}{\lambda^2-0.03}$$

$$n_e^2=2.515\,27+\frac{0.024\,0}{\lambda^2-0.03}+\frac{0.020\,2(\lambda-1.52)}{(\lambda-1.52)^2+0.087\,71}$$

⑥ 非线性光学系数

$d_{36}=3\,d_{36}$ (KDP) $=1.3\times10^{-12}$ m/V（$\lambda=1.064$ μm）。

$d_{14}=2.1\,d_{36}$ (KDP)

⑦ 电光系数

$r_{41}{}^{\sigma}=1.9\times10^{-12}$ m/V

$r_{63}{}^{\sigma}=0.8\times10^{-12}$ m/V

⑧ 激光损伤阈值见表6.4-27。

表6.4-27 激光损伤阈值

波长/μm	脉宽/ns	阈值/GW·cm⁻²
0.266	10	0.5
0.355	10	1.4
0.532	10	3
1.064	10	5

⑨ 线性吸收系数见表6.4-28。

表6.4-28 线性吸收系数

波长/μm	吸收系数/cm⁻¹
0.212 8	0.1
0.266	0.04
1.064	0.02

尿素晶体用溶液降温法技术生长，尿素晶体是一种极性晶体，溶剂的性质对尿素的溶解度有一定影响，选择对尿素有合适溶解度的溶剂对生长优质大尺寸尿素晶体是至关重要的，常用的溶剂有甲醇及甲醇甘油的混合溶剂。

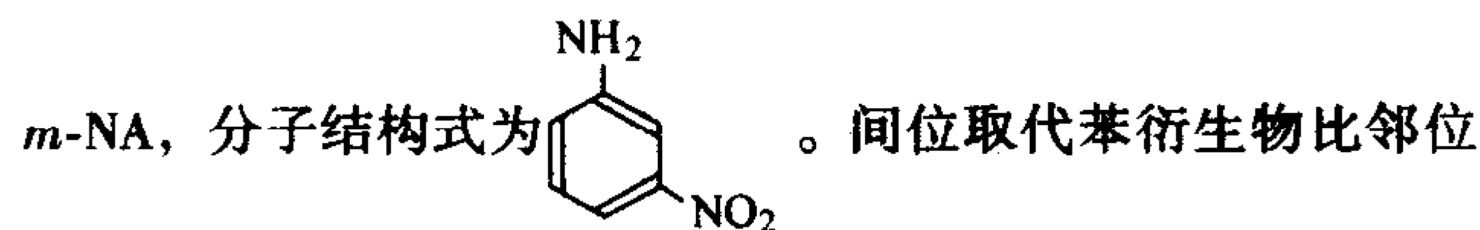
尿素晶体主要应用于激光高次谐波发生，和频和参量振荡等器件，但是其易潮解的特性限制了它的广泛应用。

9.3 苯基衍生物晶体

苯基衍生物是指在苯环上引入不同取代基的化合物，如受主基团（$—NO_2$，—CHO，—COOH，$—COCH_3$ 和 $—CF_3$ 等）；施主基团（$—NMe_2$，$—NHNH_2$，$—NH_2$，—OH，$—OCH_3$，—OMe 等）在这类化合物分子结构中存在共轭双键和分子内的电荷转移，是苯基衍生物晶体具有非线性光学性能的重要原因。而取代基的性质决定了整个分子结构中双键的共轭程度和电荷转移的程度，影响晶体的二阶非线性极化率。如$—NH_2$ 和$—NO_2$ 基团能与苯环中双键共轭，有利于分子内的电荷转移，它们的引入可提高分子的二阶非线性极化率。分子的二阶非线性极化率的大小还与引入基团供（受）电子能力的大小相一致，如$—NMe_2$ 是强供电子基团，$—NO_2$ 是强的电子受体。取代基引入苯环的位置也会影响分子的二阶非线性极化率，如受主取代基（$—NO_2$）和施主取代基（$—NH_2$）的对位取代入苯环，对二阶非线性极化的影响最大，邻位次之，间位最小，此外，苯环上取代基数目增加，分子的非线性极化率也会增加，但是三取代苯比二取代苯的增加幅度不如二取代苯比单取代苯的增加幅度。

（1）*m*-硝基苯胺晶体

m-硝基苯胺晶体是间位取代的硝基苯胺晶体，简式为 *m*-NA，分子结构式为



。间位取代苯衍生物比邻位和对位取代的苯衍生物更易形成无对称中心的晶体结构，而在间位取代苯衍生物晶体中以 *m*-NA 的非线性光学性能最优。

m-NA 的主要性质

① 对称性 属正交晶系，点群为 $C_{2v}-mm2$，空间群为 C_{2v}^5-Pbc2，晶格常数 $a=0.650\ 1$ nm，$b=1.933$ nm，$c=0.508\ 2$ nm，晶胞中分子数 $Z=4$。

② 光性 负光性双轴晶 $2V_z=104°$（$\lambda=532$ nm）。

③ 透光波段 0.33～1.50 μm。

④ 折射率色散公式

$$n_x^2=2.469+\frac{0.864\lambda^2}{\lambda^2-0.16}-0.019\ 9\lambda^2$$

$$n_y^2=2.665\ 8+\frac{0.162\ 6\lambda^2}{\lambda^2-0.171\ 9}-0.011\ 212\lambda^2$$

$$n_z^2=2.810\ 2+\frac{0.152\ 4\lambda^2}{\lambda^2-0.175}-0.029\ 4\lambda^2$$

⑤ 非线性光学系数

$$|d_{31}|=2.0\times10^{-11}\ \text{m/V}$$

$$|d_{32}|=1.6\times10^{-12}\ \text{m/V}$$

$$|d_{33}|=2.1\times10^{-13}\ \text{m/V}$$

⑥ 电光系数

$$r_{33}{}^{\sigma}=(16.7\pm0.2)\times10^{-12}\ \text{m/V}$$

$$r_{23}{}^{\sigma}=(0.1\pm0.2)\times10^{-12}\ \text{m/V}$$

$$r_{13}{}^{\sigma}=(7.4\pm0.7)\times10^{-11}\ \text{m/V}$$

线性吸收系数 $\alpha=4-6\ \text{cm}^{-1}$（$\lambda=532$ nm）

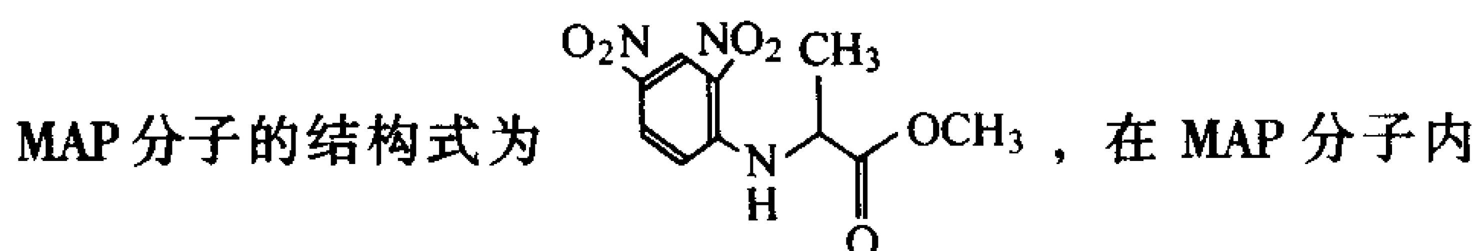
⑦ 激光损伤阈值见表 6.4-29。

表 6.4-29 激光损伤阈值

波长/μm	脉宽/ns	阈值/$GW\cdot cm^{-2}$
1.06	连续辐射	10
1.06	20	2×10^8

（2）2，4－二硝基苯胺基丙酸甲酯晶体

2，4－二硝基苯胺基丙酸甲酯晶体简称为 MAP 晶体。MAP 分子的结构式为



，在 MAP 分子内部存在电荷转移，是 MAP 晶体具有优良非线性光学性能的重要原因之一。

MAP 晶体的主要性质

① 熔点 (69±1)℃

② 对称性 属单斜晶系，点群为 C_2-2，空间群为 $C_2^2-P2_1$，晶格常数 $a=0.682\ 9$ nm，$b=1.112\ 1$ nm，$c=0.811\ 6$ nm，$\beta=95.59°$。晶胞中分子数 $Z=2$。

③ 光性 正光性双轴晶 $2V_z=74°$。

④ 透过波段 0.5～2 μm（整个透过波段均可实现位相匹配）。

⑤ 折射率色散公式

$$n_x^2=2.171\ 3+\frac{0.103\ 05\lambda^2}{\lambda^2-0.169\ 51}-0.011\ 667\lambda^2$$

$$n_y^2=2.31+\frac{0.225\ 8\lambda^2}{\lambda^2-0.179\ 88}-0.018\ 86\lambda^2$$

$$n_z^2=2.752\ 3+\frac{0.607\ 9\lambda^2}{\lambda^2-0.160\ 6}-0.053\ 6\lambda^2$$

晶体的物理轴 *Y* 轴相应于晶体学 *b* 轴，*a* 轴与 *c* 轴在 XZ 平面内，*Z* 轴与 *c* 轴夹角 α = 58.6，*a* 轴与 *c* 轴夹角 β = 95.59°。

⑥ 非线性光学系数

$$d_{21}=d_{16}=1.67\times10^{-11}\ \text{m/V}$$

$$d_{23}=d_{34}=3.68\times10^{-12}\ \text{m/V}$$

$$d_{25}=d_{36}=d_{14}=-5.44\times10^{-13}\ \text{m/V}$$

$$d_{22}=1.84\times10^{-11}\ \text{m/V}$$

⑦ 线性吸收系数

$$\alpha=3.7\ \text{cm}^{-1}\ (\lambda=0.532\ \mu m)$$

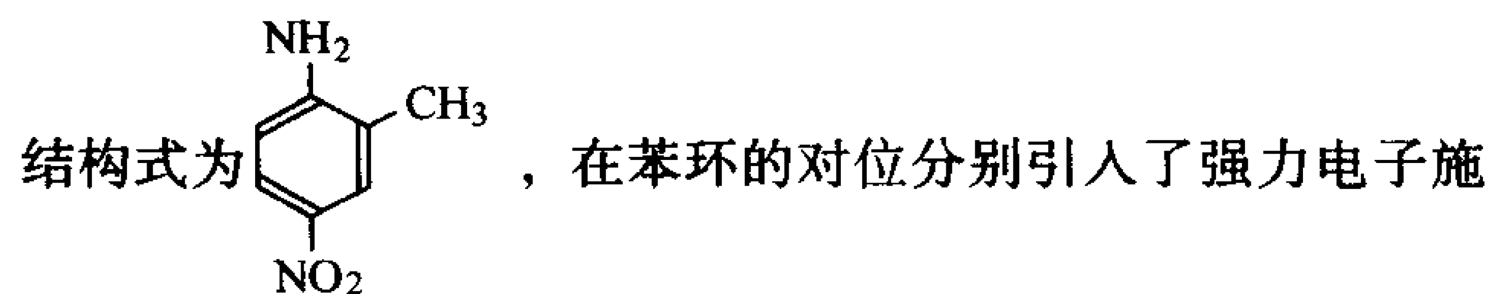
⑧ 激光损伤阈值见表 6.4-30。

表 6.4-30 激光损伤阈值

波长/μm	脉宽/ns	阈值/$GW\cdot cm^{-2}$
0.532	10	0.15
1.064	10	3

（3）2-甲基-4-硝基苯胺晶体

2-甲基-4-硝基苯胺晶体，简称为 MNA 晶体，其分子的结构式为



，在苯环的对位分别引入了强力电子施主基团$—NH_2$ 和强力电子受主基团$—NO_2$。当 MNA 分子共轭体系在激光光波电场的激发下，会引起 MNA 分子偶极矩的较大变化，这是 MNA 晶体具有优良非线性光学效应的一个重要原因。

MNA 晶体的主要性质

① 对称性 属单斜晶系，点群为 C_s-m，空间群为 $C_s^4-C_c$，晶格常数为 $a=1.117$ nm，$b=1.160$ nm，$c=0.790$ nm，

$\beta=137°$，单位晶胞中分子数 $Z=4$。

② 光性 正光性双轴晶，$2V_z=138°$。

③ 透光波段 0.5～2.5 μm。

④ 折射率标准值见表6.4-31。

表6.4-31 折射率标准值

波长/μm	n_x	n_y	n_z
0.532	2.2		
0.632 8	2.0±0.1	1.6±0.1	
1.064	1.8		

晶体的物理轴 y 轴平行于晶体学轴 b，并垂直于 a 轴和 c 轴，a 轴与 c 轴的夹角 $\beta=137°$，X 轴与 c 轴夹角 $\alpha=35°$。

⑤ 非线性光学系数

$$d_{12}=5.8d_{31}\ (LiNbO_3)\ =2.67\times10^{-11}\ \text{m/V}$$

$$d_{11}=40d_{31}\ (LiNbO_3)\ =1.84\times10^{-10}\ \text{m/V}$$

d_{13}，d_{31}，d_{33} 均小于 d_{11} 和 d_{12} 的值。

⑥ 电光系数

$r_{11}{}^{a}=\ (67\pm25)\ \times10^{-11}$ m/V，$r_{33}{}^{a}=22.0\times10^{-11}$ m/V

⑦ 线性吸收系数

$$\alpha=1\ \text{cm}^{-1}\ (\lambda=532\ \text{nm})$$

⑧ 激光损伤阈值

$I=2\times10^{8}$ W/cm^2（$\lambda=1.064$ μm，脉宽=20 nm）

MNA晶体用溶液降温法和气相法技术生长。溶液法中常用甲醇作为溶剂，MNA分子熔化后易分解，因此不能用熔体法生长。

(4) 3-乙酰氨基-4-（N，N'-二甲氨基）-硝基苯晶体

3-乙酰氨基-4-（N，N'-二甲氨基）-硝基苯晶体简称DNA晶体，分子结构式为（苯环：NO_2，$NHCOCH_3$，$N(CH_3)_2$），在其苯环的对位分别引入了强力电子施主基团—$(CH_3)_2N$—和强力电子受主基团—NO_2。有利于DNA分子共轭体系中的电子云转移，在受到激光光波电场的激发时，会引起较大的偶极矩变化，这是DNA晶体具有较大非线性光学效应的一个重要原因。

DNA晶体的主要性质

① 熔点 164.5℃

② 对称性 属单斜晶系，点群为 C_2-2，空间群为 $C_2^2-P_2$，晶格常数为 $a=0.479\ 1$ nm，$b=1.305\ 3$ nm，$c=0.873\ 8$ nm，$\beta=94.5°$，单位晶胞中分子数 $Z=2$。

③ 透光波段 0.485～1.2 μm。

④ 折射率 $n_x=1.517$，$n_y=1.636$，$n_z=1.843$，$\Delta n=0.326$（$\lambda=1.064$ μm）。

DNA晶体的生长可用区域熔融法或溶液降温法技术生长。溶液降温法中常用的溶剂为丙酮或二甲亚砜。

(5) 3-甲基-4-甲氧基-4′-硝基二苯乙烯晶体

3-甲基-4-甲氧基-4′-硝基二苯乙烯晶体简称MMONS晶体，分子的结构式为 CH_3O–（苯环，CH_3）–CH═CH–（苯环）–NO_2，其中两个苯环近乎共平面，且其只有一种构型，分子中π电子共轭键比较长而又直，有利于分子内的电荷转移，在MMONS晶体结构中每四个苯环是以施主－受主－受主－施主的方式共轭的，这种共轭作用增强了分子间电子的流动性，因此，虽然MMONS分子中的施主基团是一个弱供电子基团（—CH_3O），由于存在分子间的电荷转移，使MMONS晶体仍具有很大的非线性光学效应。

MMONS晶体的主要性质

① 熔点 111.5℃

② 对称性 属正交晶系，点群为 $C_{2v}-mm2$，空间群为 $C_{2v}^{17}-Aba2$

③ 折射率 $n_x=1.530$，$n_y=1.630$，$n_z=1.961$，$\Delta n=0.431$（$\lambda=1.064$ μm）；$n_x=1.597$，$n_y=1.756$，$n_z=2.312$（$\lambda=0.532$ μm）。

④ 非线性光学系数

$$d_{33}=285.8\times d_{36}\ (KDP)$$

$$d_{32}=63.7\times d_{36}\ (KDP)$$

$$d_{24}=84.6\times d_{36}\ (KDP)$$

MMONS晶体用溶液降温法技术生长。MMONS在所有极性溶剂中的溶解度都不大，一般用丙酮作为溶剂。

9.4 吡啶衍生物晶体

在环状化合物中，构成环系的元素除了碳原子外，还有其他原子，如氧、硫或氮等，这种环状化合物称为杂环化合物，吡啶是杂环化合物中的一类。吡啶衍生物是六元杂环中的单环化合物，在这种环状化合物的分子结构中存在共轭双键，在环上适当位置分别引入施主基团和受主基团后会形成分子的偶极矩，这是这类化合物具有优良的非线性光学效应的内在原因。现以3-甲基-4硝基吡啶-1-氧晶体为例作一介绍。

3-甲基-4硝基吡啶-1-氧晶体简称POM晶体，其分子的结构式为（吡啶环：CH_2，O_2H，N–O），其中—NO_2基团是强力电子受主基团，环中的N原子有一定负电性，它们共同参与了POM分子中的共轭双键，并形成了POM分子的偶极矩，这是POM晶体具有优良非线性光学效应的一个重要原因。

POM晶体的主要性质

① 熔点 (135±1)℃

② 光性 正光性双轴晶，$2V_z=69.7°$（$\lambda=0.532$ μm）。

③ 对称性 属正交晶系，点群为 D_2-222，空间群为 $D_2^4-P2_12_12_1$，晶格常数为 $a=2.135\ 9$ nm，$b=0.611\ 1$ nm，$c=0.513\ 2$ nm，单位晶胞中分子数 $Z=4$。

④ 透光波段 0.4～3.0 μm。

⑤ 折射率色散公式

$$n_x^2=2.452\ 9+\frac{0.161\ 4\lambda^2}{\lambda^2-0.128}$$

$$n_y^2=2.431\ 5+\frac{0.355\ 6\lambda^2}{\lambda^2-0.127\ 6}-0.057\ 9\lambda^2$$

$$n_z^2=2.552\ 1+\frac{0.796\ 2\lambda^2}{\lambda^2-0.0128\ 9}-0.094\ 1\lambda^2$$

⑥ 非线性光学系数

$d_{36}=\ (1\pm0.15)\ \times10^{-11}$ m/v（$d_{14}=d_{25}=d_{36}$）。

⑦ 电光系数

$$\gamma_{41}^{a}=\ (3.6\pm0.6)\ \times10^{-11}\ \text{m/V}$$

$$\gamma_{52}^{a}=\ (5.1\pm0.4)\ \times10^{-11}\ \text{m/V}$$

$$\gamma_{63}^{a}=\ (2.6\pm0.3)\ \times10^{-11}\ \text{m/V}$$

⑧ 激光损伤阈值见表6.4-32。

表6.4-32 激光损伤阈值

波长/μm	脉宽/ns	阈值/GW·cm^{-2}
0.532	0.025	0.27
1.064	0.02	2

9.5 酮衍生物晶体

含有羰基的化合物称为酮化合物，其分子结构式为

$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R'$，R与R′可以相同，也可以不同，可以是脂肪族，也可以是苯环，查尔酮是一种酮衍生物，它的分子结构式为 $(R_1)_m-C_6H_4-CH=CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-(R_2)_n$，其中 R_1，R_2 是吸电子基团（如—Br，—Cl，—OCH_3）或供电子基团（如 NH_2），m，n 通常为1或2，因此，在这种分子内存在大的π电子共轭键，而且很容易形成无对称中心结构的晶体，因此查尔酮衍生物晶体会具有较优良的非线性光学性质。

（1）4，4′-二甲氧基查尔酮晶体

4，4′-二甲氧基查尔酮晶体简称4，4′-DMOC晶体，其分子结构式为 $CH_3O-C_6H_4-CH=CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-OCH_3$，在这个分子结构的二侧是二个具有推电子性质的甲氧基（—OCH_3），分子中的羰基（$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$）是吸电子的，而且分子中的双键与两个苯环形成共轭双键，这种分子结构有利于分子内的电荷转移，这是4-4′-DMOC晶体具有优良的非线性效应的内在原因。

4，4′-DMOC晶体的主要性质

① 熔点　95～96℃。

② 对称性　属正交晶系，点群为 D_2-222，空间群为 $D_2^4-P2_12_12_1$，晶格常数 $a=0.526\ 8$ nm，$b=3.063\ 9$ nm，$c=0.865\ 2$ nm，单位晶胞中分子数 $Z=4$。

③ 透光波段　0.41～0.90 μm。

4，4′-DMOC晶体用溶液降温法或恒温蒸发法技术生长，常用乙醇作为溶液降温法中的溶剂，用苯作为恒温蒸发法的溶剂。这种晶体对 YAG:Nd^{3+} 1.064 μm 激光倍频的信号强度为KDP的5～10倍，由于其透光波段的截止边为0.41 μm，可用作以激光二极管为泵浦源的输出蓝光的倍频材料。

（2）4-氨基二苯甲酮晶体

4-氨基二苯甲酮晶体简称ABP晶体，其分子结构式为

$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-NH_2$，在结构中 $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-NH_2$，基团中的二面角仅为6.25°，使在这个基团内存在电荷转移和共轭效应，是ABP晶体具有优良非线性效应的内在原因。

ABP晶体的主要性质

① 熔点　125℃，不潮解，化学性质稳定。

② 对称性　属单斜晶系，点群为 C_2-2，空间群为 $C_2^2-P_2$，晶格常数 $a=1.203\ 6$ nm，$b=2.545$ nm，$c=0.829\ 9$ nm，$\beta=97.86°$，单位晶胞内分子数 $Z=2$。

③ 透光波段　0.42～1.40 μm。

ABP晶体用溶液降温法，熔体引上法或泡生法技术生长。ABP晶体粉末倍频效应是KDP的360倍，而且晶体的透光波段宽，短波截止边为0.42 μm，所以，它适合作输出蓝光的倍频材料。

10　紫外，深紫外非线性光学晶体

随着光电子技术的发展，探索高效紫外，深紫外非线性光学晶体，对拓展激光光谱和激光加工等领域的研究和应用具有极重要的价值。β-BBO晶体的出现对实现可见光到200 nm波段的二次谐波是非常有用的，也使人们在探索新晶体时，选定（B_3O_7）基团作为探索新一代非线性光学晶体的基本结构单元，因为该基团能产生较大的微观非线性光学系数，此外从该基团的局域化分子轨道能级计算表明，只要（B_3O_7）基团的四个悬挂键能够被消除，则由此基本结构单元所组成的单晶就有可能具有宽的透过波段。在此基础上，发现了LBO晶体。LBO晶体确实具有较大倍频系数，很宽的透过波段（紫外截止波长可达到155 nm），但是其结构上的特点使其双折射率比较小（0.045左右），这大大地限制了LBO晶体可实现位相匹配的光谱区域，使它即使有较短的截止波长（155 nm），也只能实现最短的紫外波长为277 nm谐波输出，使LBO很宽的紫外透过区并没有被充分利用。所以，在探索紫外，特别是深紫外非线性光学晶体时，为了使倍频波长突破200 nm，除了必须考虑倍频系数，晶体的透过波段外，还必须考虑晶体的双折射率大小。在考察了一系例B-O基团结构的微观倍频系数，能级结构后，人们认为（BO_3）平面基团可能是探索新一代紫外非线性光学晶体可供选择的一种基团结构，因为：

1）单个（BO_3）基团的微观非线性系数 χ^2 比（B_3O_6）和（B_3O_7）要小，但（BO_3）基团占有空间的体积较小。如果选择单位体积内有足够大的（BO_3）基团的密度的晶体结构，则仍可使该晶体具有大的宏观倍频系数。

2）只要（BO_3）基团的三个终端氧所出现的三个悬掛键通过与其他原子相连加以消除，从其能级结构可知，（BO_3）基团的带隙可以达到150 nm。而这一带隙宽度正是人们要探索的对象应具有的。

因此，在以平面（BO_3）基团作为探索新一代紫外非线性晶体的基本结构单元时，这种晶体的结构必须满足下述条件：

1）（BO_3）基团在晶体结构中必须保持共平面结构。这既保证晶体具有大的宏观倍频系数，也保证晶体具有适当的双折射率。

2）（BO_3）基团的三个终端氧在晶体结构中必须与其他原子相连，消除悬掛键，保证晶体具有大的带宽。

3）在晶体结构中，单位体积内（BO_3）基团数必须尽可能多，保证该晶体有足够大的宏观倍频系数。

下面介绍在这些条件下已经探索研究过的一些新晶体及其性能．

10.1　KBBF晶体

氟硼酸铍钾晶体，化学式为 $KBe_2BO_3F_2$，简式KBBF。属三方晶系，点群为 D_3，空间群为R32，晶格常数为 $a=b=0.442\ 7\ (4)$ nm，$c=1.874\ 4\ (9)$ nm，负光性单轴晶晶体。

KBBF晶体的确具有很宽的透过光谱带宽，紫外截止波长为155 nm（对应的带隙为8.0 eV）。图6.4-20为KBBF晶体的紫外透过曲线。

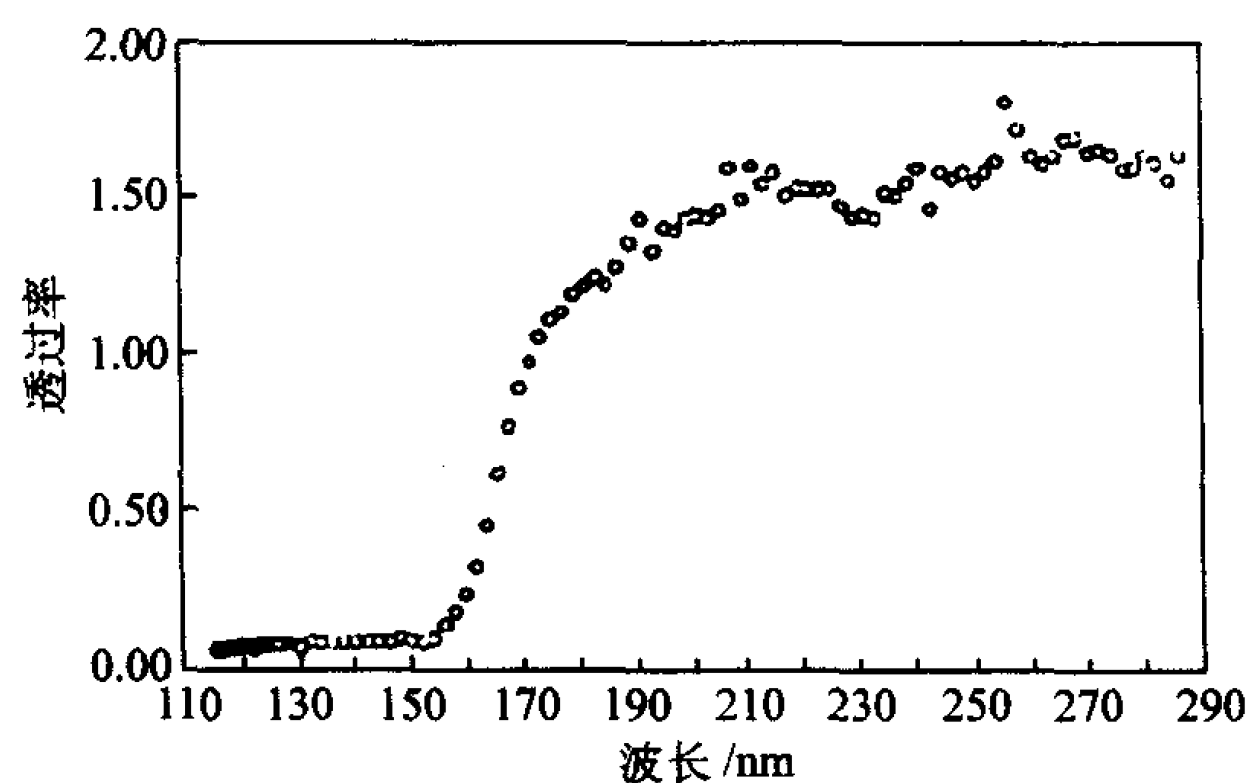


图6.4-20　KBBF晶体紫外透过曲线

KBBF晶体的折射率色散公式为：

$$n_o=1+\frac{1.169\ 725\lambda^2}{\lambda^2-0.006\ 240\ 0}-0.009\ 904\lambda^2$$

$$n_e = 1 + \frac{0.956\ 611\lambda^2}{\lambda^2 - 0.006\ 192\ 6} - 0.027\ 849\lambda^2$$

由此公式可知，KBBF 晶体的双折射率在 0.07 ~ 0.007 7 之间。

KBBF 晶体有二个倍频系数 d_{11} 和 d_{14}，理论计算 d_{14} 系数非常小，而且该系数对有效倍频系数没有贡献。$d_{11} = 2 \times d_{36}$ (KDP) = 0.78 pm/V（理论值为 0.64 pm/V）。

由于 KBBF 晶体具有宽的带隙和适中的双折射率，所以该晶体具有宽的位相匹配范围。图 6.4-21 为实验测得 KBBF 晶体位相匹配范围，图中的实线是用 KBBF 晶体折射率色散父公式计算的理论位相匹配曲线，由此可知 KBBF 晶体可实现 YAG:Nd^{3+} 激光的六倍频输出（λ = 177.3 nm），但实验得其能输出的最短倍频波长为 184.7 nm。但是该晶体层状生长的特性，使晶体在 Z 方向上的厚度不超过 0.8 mm。所以，以这样厚度的样品尚不能实现对 YAG:Nd^{3+} 激光的六倍频输出，也不能实现深紫外倍频光的有效功率的输出。

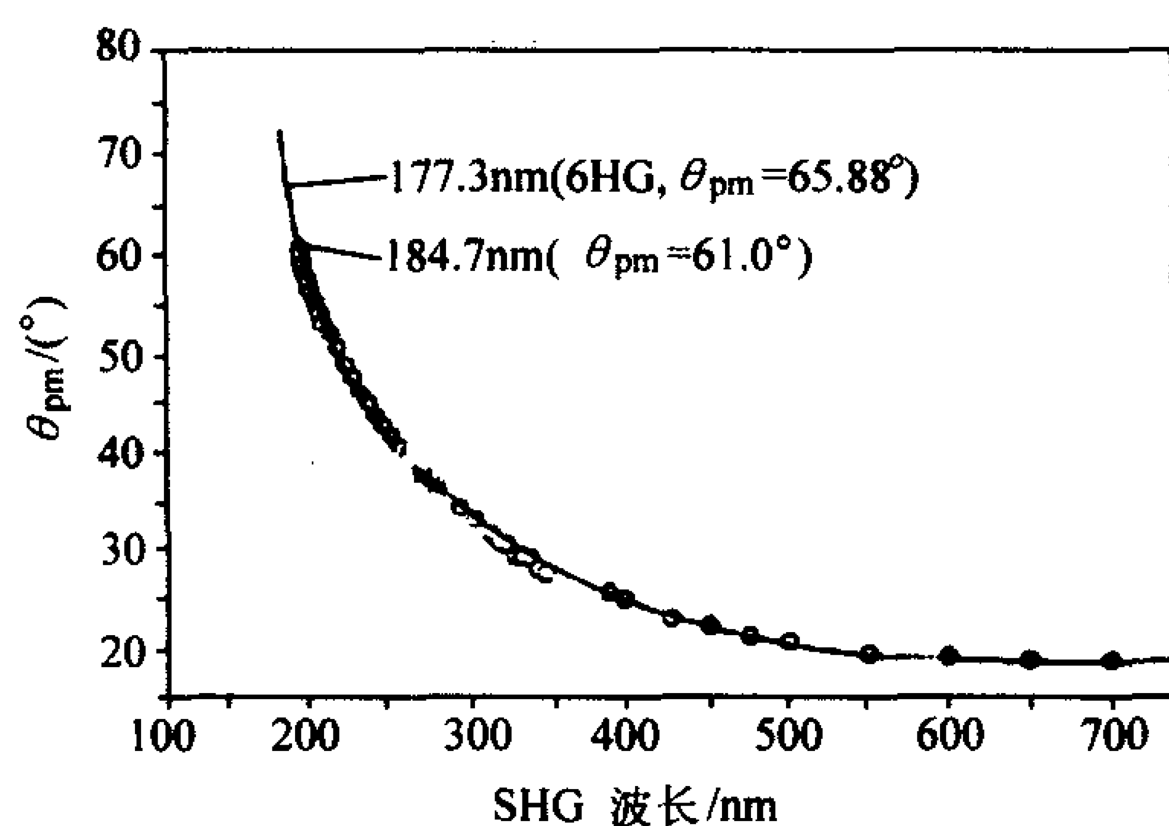


图 6.4-21 KBBF 晶体位相匹配范围

KBBF 晶体用助熔剂法技术生长，迫切需要解决增加晶体厚度的生长工艺问题。

10.2 KABO 晶体

硼酸铝钾晶体，化学式为 $K_2Al_2B_2O_7$，简式为 KABO。属三方晶系，点群为 D_3，空间群为 P321，晶格常数为 a = 0.853 0 nm，c = 0.840 9 nm，负光性单轴晶，具有很高的光学均匀性。其紫外及红外的吸收边分别为 180 nm 和 3.6 μm。图 6.4-22 和图 6.4-23 为 KABO 的紫外及红外透过光谱。

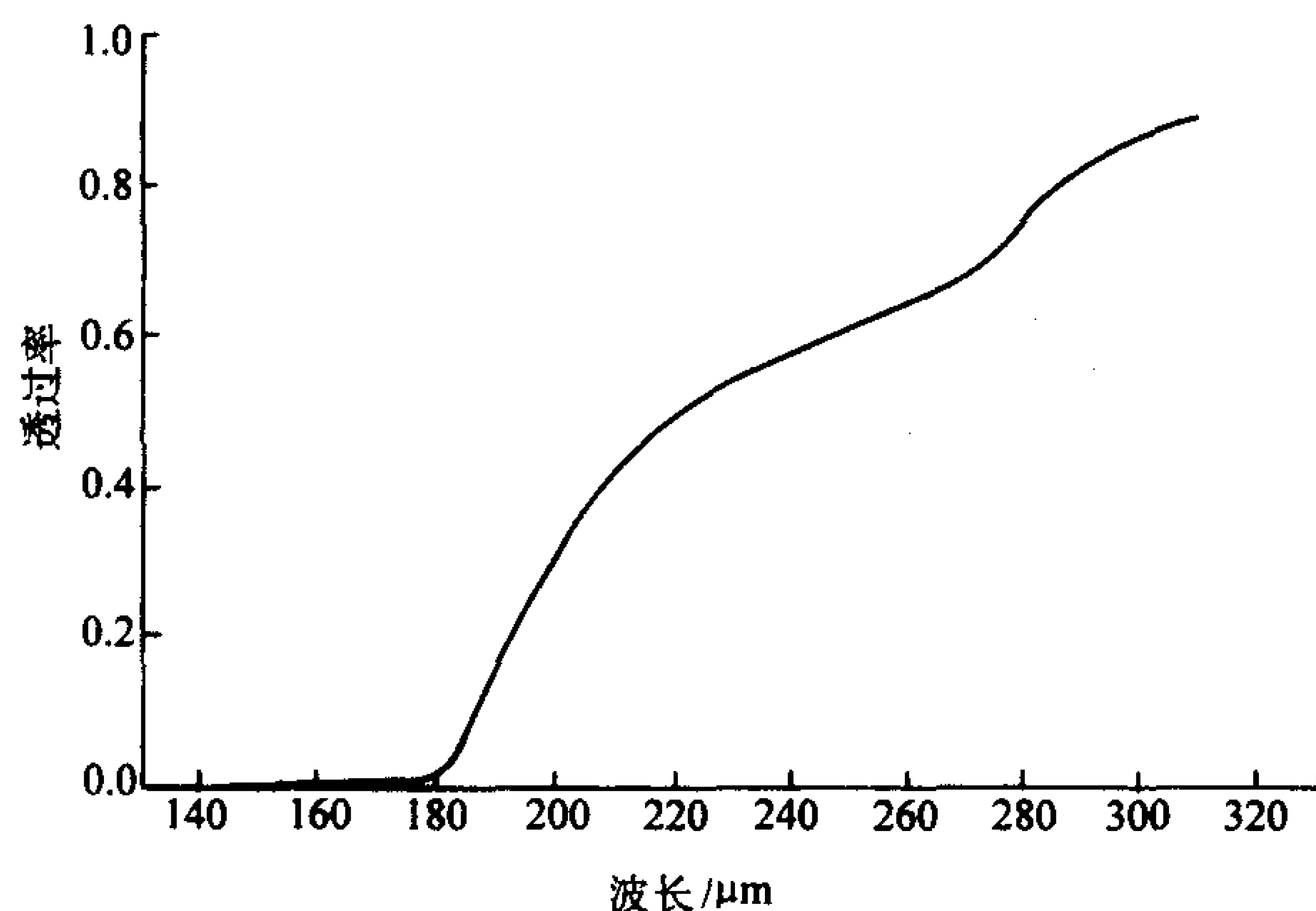


图 6.4-22 KABO 晶体紫外透过光谱

KABO 晶体折射率色散公式为

$$n_o^2 = 2.378\ 88 + \frac{0.012\ 87}{\lambda^2 - 0.019\ 80} - 0.016\ 22\lambda^2$$

$$n_e^2 = 2.173\ 67 + \frac{0.009\ 47}{\lambda^2 - 0.017\ 63} - 0.006\ 71\lambda^2$$

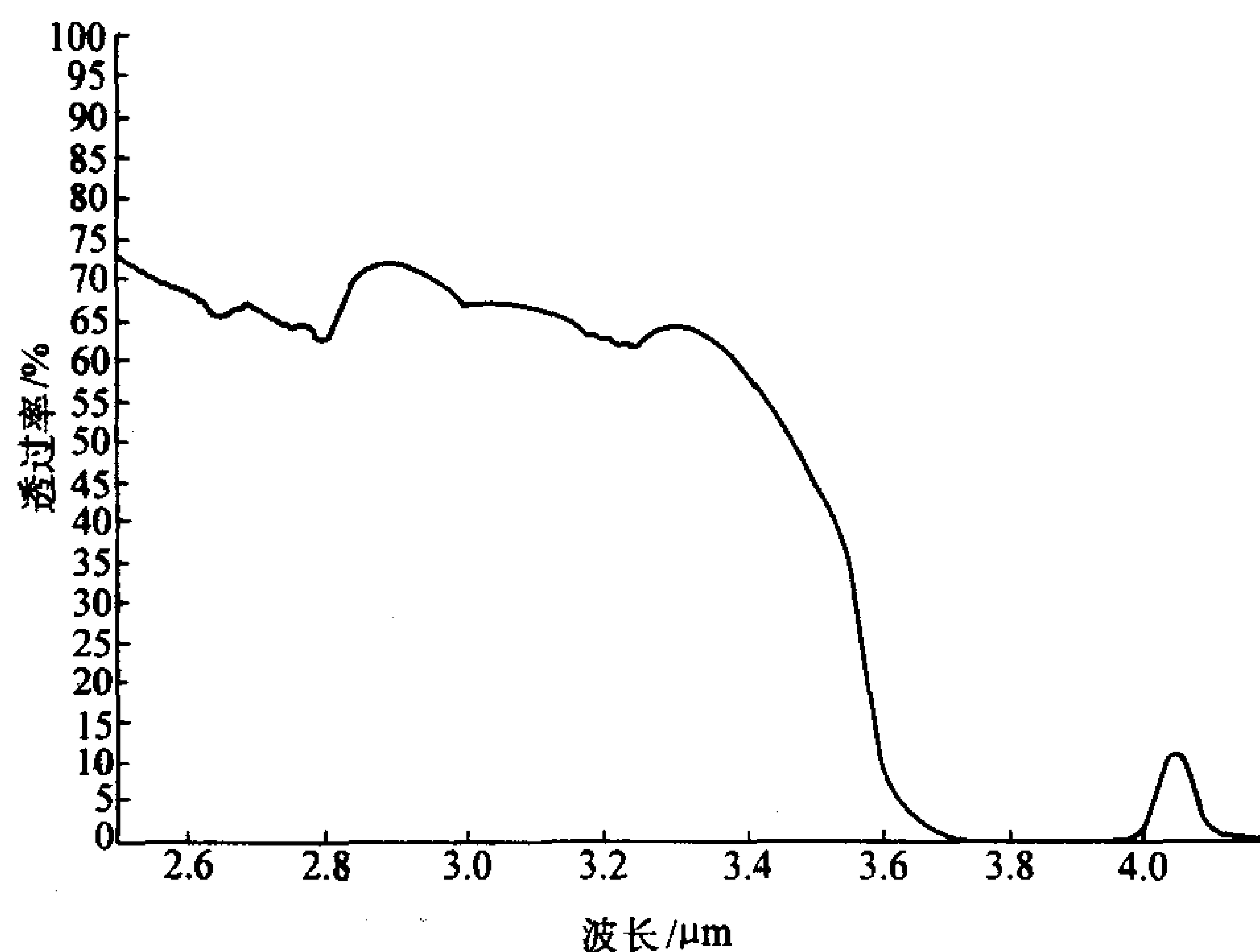


图 6.4-23 KABO 晶体红外透过光谱

图 6.4-24 为 KABO 晶体的位相匹配角与相应的二次谐波的理论计算值和实验值的关系。

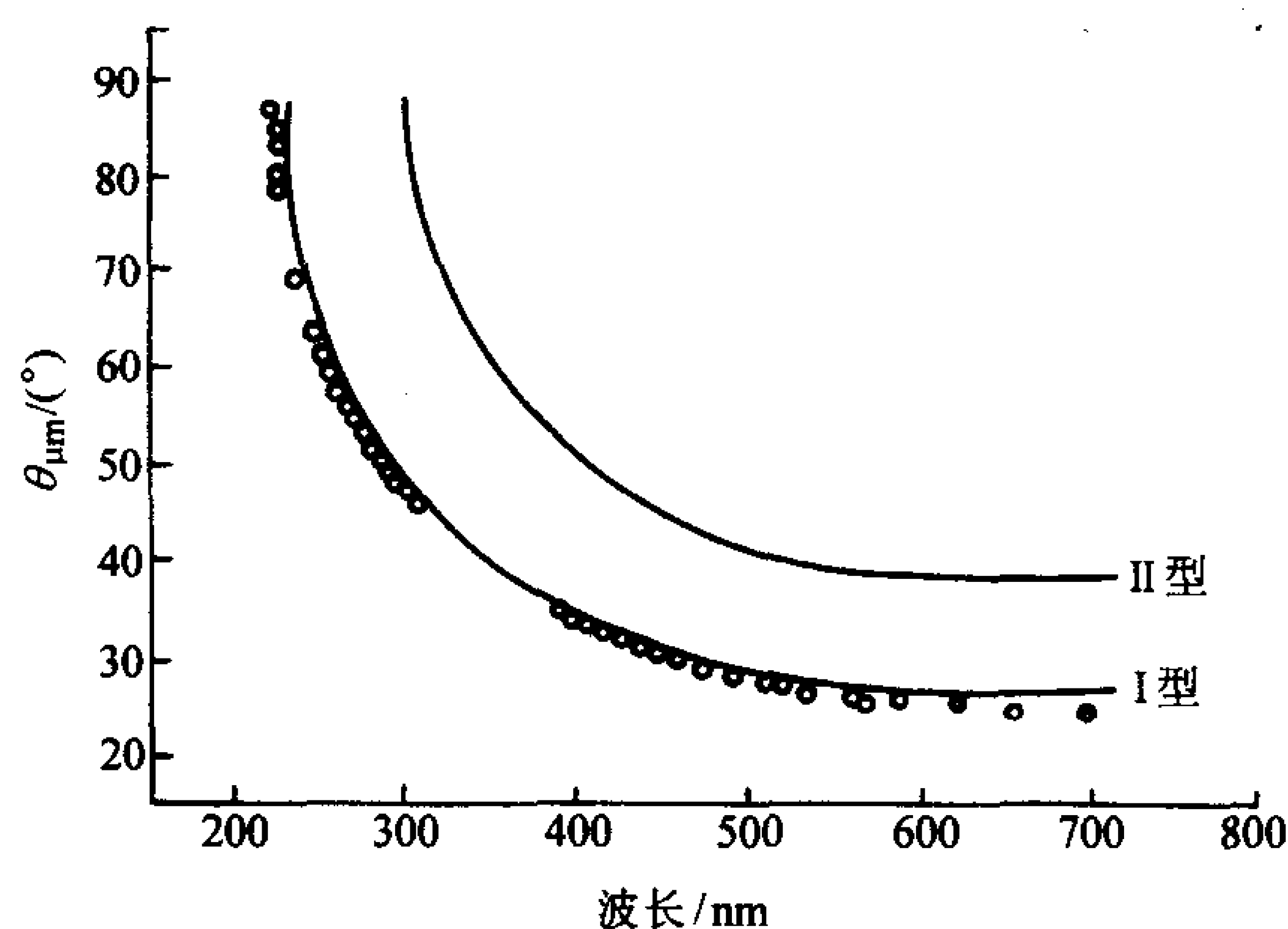


图 6.4-24 KABO 晶体位相匹配角理论计算值与实验值比较

KABO 晶体的非线性光学系数 d_{11} = 0.45 pm/V（理论计算值为 0.48 pm/V）. 可实现 YAG:Nd^{3+} 激光的四倍频和五倍频输出，已获得的最短倍频输出波长为 225.5 nm，转换效率可达 14%。

表 6.4-33 列出了一些紫外、深紫外非线性光学晶体的结晶学参数和非线性光学性质。

表中 SBBO（$Sr_2BeB_2O_7$）和 TBO（$Ba_2Be_2B_2O_7$）晶体也是按照（BO_3）基团作为非线性晶体结构中一个基本结构单元，而又能避免晶体明显的层状生长特性的思路探索得到的二种非线性光学晶体。它们都能用助熔剂法生长得到数毫米厚的晶体。SBBO 晶体非线性光学系数是 KBBF 的二倍，Δn = 0.06，莫氏硬度为 6，不潮解。但是晶体的结构完整性不好，在 200 nm 处有吸收峰。TBO 晶体与 SSBO 晶体一样，结构完整性不好，在 200 nm 处也存在吸收峰州。因此这二种晶体在没有克服其结构完整性不好及 200 nm 处的吸收峰问题前尚不见有实际应用的可能性。

表 6.4-34 列出了 KABO，BBO 和 CLBO 晶体的四倍频和五倍频非线性光学参数

从比较表中数据可知除了 KABO 晶体的 d_{eff} 系数比 CLBO 晶体小以外，其他性能均与 CLBO 接近，而它的物化性能比 CLBO 好得多，又具有好的光学均匀性（$\Delta n < 10^{-5}$/cm）。如果 KABO 晶体沿位相匹配角方向的长度超过 15 mm，KABO 晶体在四倍频器件中有很大的应用价值，是一个有希望实现实用化的晶体。

不过，今后在探索新晶体中要获得既要倍频系数大，又要具有短的紫外截止边和较大的双折射率的材料会有一定困难。因此，只能采取折衷的方法，即去发现一些倍频系数虽然小了一些，但仍可实现深紫外谐波输出的新型材料。

表 6.4-33 一些紫外，深紫外非线性光学晶体的结晶学和非线性光学性质

晶体	空间群	透射波长/nm	d_{ij}/pm·V^{-1}	Δn（1 064 ~ 532 nm）	短的 SHG 波长/nm
+ KBBF	D_3	155 ~ 3 660	$d_{11}=0.76$	0.077	< 184.7
SBBO	D_{3h}	165 ~ 3 780	$d_{22}\approx1.62$	≈0.06	< 200
TBO	D_{3h}	165 ~ 3 780	$d_{22}\approx0.80$		< 200
BABO	D_3	≈180 ~ 3 780	$d_{11}\approx0.75$	≈0.05	
KABO	D_3	≈180 ~ 3 780	$d_{11}\approx0.48$	0.068	~ 225

表 6.4-34 KABO，BBO 和 CLBO 晶体的四倍频和五倍频非线性参数

晶体	θ_a/（°）		θ_W/（°）		d_{eff}/pm·V^{-1}	
	FOHG	FIHG	FOHG	FIHG	FOHG	FIHG
BBO	0.16	0.11	4.88	5.50	1.48	1.38
CLBO	0.48	0.37	1.89	1.92	0.84	0.86
KABO	0.34	0.26	2.53	2.60	0.26	0.23

编写：潘守夔（中国科学院上海光学精密机械研究所）

第 5 章　铁电和压电晶体

1880 年居里兄弟（Pierre Curie 和 Jacques Curie）在研究热释电现象时，首先在单晶材料中发现了压电现象。所谓压电效应是指，对于某些各向异性的电介质晶体，在外界机械应力的激励下，可以成比例地产生束缚电荷；或者相反，在外电场的激励下，由于内部晶格结构改变而成比例地产生几何形变。前者被称作为正压电效应，后者被称作为逆压电效应。

Curie 兄弟所发现的压电效应，以及随即有人根据热力学原理，借助能量守恒和电量守恒定律，所预见到的逆压电效应，虽然在当时的学术界引起了比较大的反响，但是在其后的数十年间，压电材料及其相关的应用并没有引起人们的足够重视。在 20 世纪的两次世界大战中，由于军事上需求的推动，有关压电学及其相关的压电器件才得到了真正的应用和发展。1916 年 Langevin 在 X 切型水晶两侧用钢板夹紧做成了谐振频率为 17 kHz 和 45 kHz 等的水下发射和接收换能器，并用回波法探测了沉船和海底的形貌，使得压电效应获得了非常有价值的实际应用。1918 年 Cady 研究了罗息盐在谐振频率附近的电性能。1919 年第一个罗息盐电声器件问世。1920 年 Valasek 第一个发现罗息盐具有铁电性。1921 年相继研制成功石英谐振器和滤波器，开创了压电晶体在频率控制和通讯方面的应用。1935 年先后发现了水溶性的铁电晶体磷酸二氢钾（KDP）和反铁电晶体磷酸二氢铵（ADP）。1938 年又提出了利用具有热释电效应的压电晶体研制红外探测器的设想。

利用压电效应所制作的各种压电器件，在国民经济中已经起到了非常重要的作用，深刻地影响了各行各业的发展。例如，用压电材料来制造的各种谐振器、换能器、滤波器、声表面波器件，在各种高技术产品中起到了不可取代的重要作用，并被广泛地应用于人们的日常生活中。例如：彩色电视机等许多电器设备中都有用压电晶片制作的滤波器，它对于能够接收到不同电视台的信号起到了关键的作用。另外，人们所熟悉的石英电子表中，有一个核心部件为石英谐振子，它保证了石英表比其他机械表更高的走时准确度。还有立体声收音机及录音机、血压计、B 型超声波仪、喷墨打印机、压电加速度计、压电变压器、超声马达等。这些压电铁电材料的机、电、声、光、热等能量转换效应在许多领域的应用，正在影响和促进新的技术发展。反过来这些新技术的发展又推动了压电学的发展。

为了满足应用技术的发展，各种新老压电器件对材料提出了更高要求，进一步促进了人们研究和探索性能更加优良的压电材料。20 世纪上半叶，压电换能材料用的比较多的是单晶体材料，如 RS（酒石酸钾钠）、ADP（磷酸二氢钾），自 40 年代以来开始用多晶陶瓷钛酸钡，50 年代至今，压电陶瓷 PZT（锆钛酸铅）占具统治地位。但是近年来人们发现，弛豫铁电单晶 PMNT（铌镁酸铅－钛酸铅）具有非常优异的压电性能，其机电耦合系数 k_{33} 高达 0.94，而常用的 PZT 陶瓷为 70%左右；其场致应变 $S>1.7\%$，比 PZT 陶瓷提高了一个数量级；其介电常数比 PZT 陶瓷要高一倍左右，提高了压电换能器的电功率容量；压电系数 d_{33} 大约比 PZT 高 4～5 倍，介电损耗 $\tan\delta$ 比 PZT 陶瓷低 1～3 倍，降低了压电换能器的自噪声；作为衡量有功压电材料优劣的优质因子（$FOM=g_{33}d_{33}$）比 PZT 陶瓷大 7 倍。从这些性能特点可以看出，弛豫铁电单晶有可能替代传统的压电陶瓷，在声探测、超声成像、高应变驱动器等电声器件上得到广泛的应用。

压电学发展到今天已经成为了一门非常成熟的学科，有比较完善的国际组织。1945 年推荐了专用术语，1949 年颁布了压电晶体轴的定义，1957 年颁布了压电振子的定义和测量方法，1958 年颁布了弹性、压电和介电常数的测量方法，1961 年又颁布了压电陶瓷的测量方法。在铁电领域，国际上有许多有影响的专业会议，如四年一次的国际铁电会议，最近一次是 2001 年 9 月在西班牙马德里召开的第十次会议（IMF－10），二年一次的国际应用铁电会议，最近一次是 2002 年在日本奈良召开的国际应用铁电会议（ISAF－2002），这些会议促进了科学工作者在压电、热释电、铁电等方面的新理论、新材料、新应用方面的交流，大大地促进了压电学的发展。目前，压电学已成为一门关于压电体的弹性、介电性、压电性、热释电性、光学特性以及铁电畴结构，铁电相变的基本理论以及有关材料和应用的学科，并已广泛应用于电子、激光、超声、水声、微声、红外、导航、生物等各个技术领域。

1　压电与铁电晶体的基础

1.1　晶体的物理性能与宏观对称性

晶体能否具有压电性，或能否表现出宏观极性，与晶格结构的对称性密切相关。根据 Neumann 原理可以从晶体的宏观对称性来判定其是否具有压电性，因为晶体的任何宏观物理性质所具有的对称元素，必须包括晶体所属点群的全部对称元素。在应力或外电场作用下，具有对称中心的晶胞是不会产生偶极矩的，其宏观电极化始终为零，因而它们不具有压电性。晶体的其它宏观物理性能，如热释电性能，铁电性能等也都和晶格的宏观对称性密切相关。

在自然界中晶体的宏观对称性可以用 32 种点群来描述，它们可以分为中心对称和非中心对称两大类，在非中心对称类型中又分为极性和非极性两类，如表 6.5-1 所示。

表 6.5-1　晶体的极性与宏观对称性（点群）的关系

晶体		对称中心	无对称中心	
			极性	非极性
双轴晶体	三斜	$\bar{1}$	1	
	单斜	2/m	2　m	
	正交	mmm	mm2	222
单轴晶体	四方	4/m　4/mmm	4　4mm	$\bar{4}$　$\bar{4}$2m　422
	三方	$\bar{3}$　$\bar{3}$m	3　3m	32
	六方	6/m　6/mmm	6　6mm	$\bar{6}$　$\bar{6}$m2　622
多轴晶体	立方	m3　m3m		432　$\bar{4}$3m　23

宏观对称性分为 32 种点群的晶体结构中，有 12 种既不是压电晶体又不是热释电晶体，这 12 种晶体是具有中心对称的 11 种和非中心对称的 432 类型。非中心对称类型除 432 类型以外，其他 20 种为压电晶体。极性类型的 10 种是热释电晶体，非极性类型的 11 种不具有热电性。在极性类型的 10 种晶体中又有一部分晶体具有自发极化，并且自发极化可以随外场发生变化，这一类是铁电晶体。根据相关的物理效应，电介质材料与压电晶体、热释电晶体、铁电晶体之间的关系如图 6.5-1 所示。

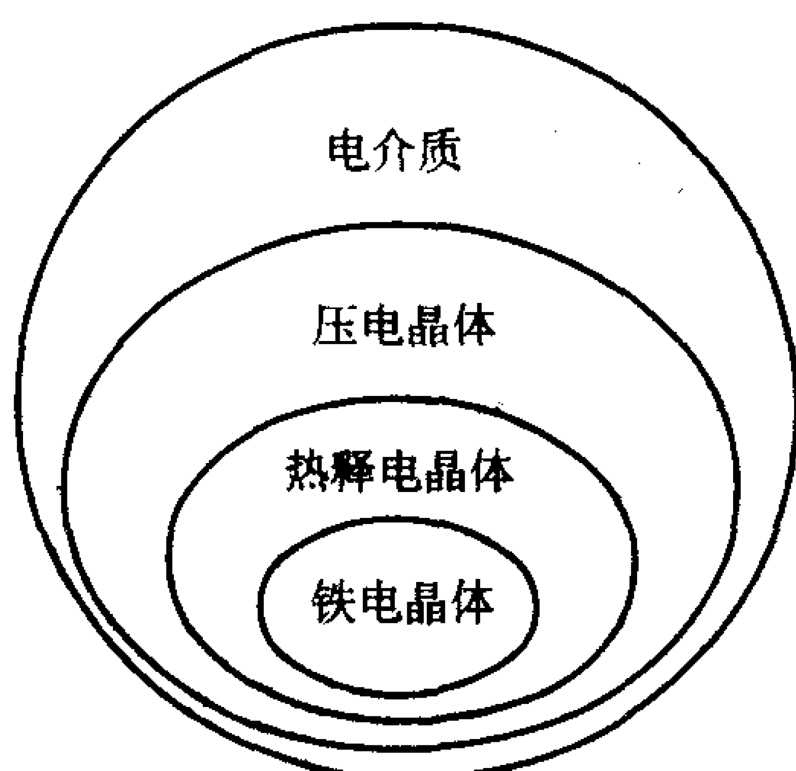


图 6.5-1 电介质、压电体、热释电体和铁电体之间的关系

1.2 晶体介电性的基础

压电晶体在外电场的激励下，会和其他绝缘材料一样，主要是以感应极化而不是传导方式来传递外电场的作用。压电晶体内部的正负束缚电荷之间距离和方向的变化，即电偶极矩的变化可以用极化（**P**）这一宏观物理量来表示。外电场作用下的极化变化主要表现在：电子的位移极化、离子的位移极化和固有电矩的转向极化。

由于压电晶体不存在对称中心，在外电场作用下，晶体电极化强度矢量（**P**）的方向与电场强度矢量（**E**）的方向一般情况下并不相同。如，若沿 x 轴方向作用一电场时，晶体不仅在 x 轴方向产生电极化，而且在 y 轴方向及 z 轴方向也产生电极化。一般情况下，电极化强度矢量的分量（p_1，p_2，p_3）和电场强度矢量的分量（E_1，E_2，E_3）之间存在下列线性关系

$$p_i=\varepsilon_0\sum_{j=1}^{3}\chi_{ij}E_j=\varepsilon_0\chi_{ij}E_j \qquad i,\ j=1,\ 2,\ 3 \quad (6.5\text{-}1)$$

式中 p_1，p_2，p_3 和 E_1，E_2，E_3 分别表示电极化强度矢量和电场强度矢量在 x，y，z 方向的三个分量，第二个等号是 Einstein 求和表示方法，即对重复下标求和，以后遇到类似情况，就按此惯例求和。$\varepsilon_0=8.85\times10^{-12}$ F/m 为真空中的电容率。χ_{ij}是介电极化率，它表示当其余所有电场强度分量全为零时，由于 j 方向附加单位电场在 i 方向产生的电极化。电极化率是二阶张量，可以用矩阵表示为

$$\begin{pmatrix}p_1\\p_2\\p_3\end{pmatrix}=\varepsilon_0\begin{pmatrix}\chi_{11}&\chi_{12}&\chi_{13}\\\chi_{21}&\chi_{22}&\chi_{23}\\\chi_{31}&\chi_{32}&\chi_{33}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}E_1\\E_2\\E_3\end{pmatrix}$$

根据能量守恒原理，可以证明

$$\chi_{ij}=\chi_{ji}$$

在国际单位制（SI 制）中，电位移矢量可以表示为

$$D=\varepsilon_0E+P \qquad (6.5\text{-}2)$$

将式（6.5-1）代入式（6.5-2），可得式（6.5-3）

$$\begin{pmatrix}D_1\\D_2\\D_3\end{pmatrix}=\varepsilon_0\begin{pmatrix}\varepsilon_{11}&\varepsilon_{12}&\varepsilon_{13}\\\varepsilon_{21}&\varepsilon_{22}&\varepsilon_{23}\\\varepsilon_{31}&\varepsilon_{32}&\varepsilon_{33}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}E_1\\E_2\\E_3\end{pmatrix} \qquad (6.5\text{-}3)$$

或写成

$$D_i=\varepsilon_0\sum_{j=1}^{3}\varepsilon_{ij}E_j=\varepsilon_0\varepsilon_{ij}E_j \qquad i,\ j=1,\ 2,\ 3$$

也可将 E 的三个分量由 D 的三个分量表示

$$\begin{pmatrix}E_1\\E_2\\E_3\end{pmatrix}=\varepsilon_0^{-1}\begin{pmatrix}\beta_{11}&\beta_{12}&\beta_{13}\\\beta_{21}&\beta_{22}&\beta_{23}\\\beta_{31}&\beta_{32}&\beta_{33}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}D_1\\D_2\\D_3\end{pmatrix}$$

或写成

$$E_i=\varepsilon_0^{-1}\sum_{j=1}^{3}\beta_{ij}D_j=\varepsilon_0^{-1}\beta_{ij}D_j \qquad i,\ j=1,\ 2,\ 3$$

其中

$$\begin{pmatrix}\beta_{11}&\beta_{12}&\beta_{13}\\\beta_{21}&\beta_{22}&\beta_{23}\\\beta_{31}&\beta_{32}&\beta_{33}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\varepsilon_{11}&\varepsilon_{12}&\varepsilon_{13}\\\varepsilon_{21}&\varepsilon_{22}&\varepsilon_{23}\\\varepsilon_{31}&\varepsilon_{32}&\varepsilon_{33}\end{pmatrix}^{-1}$$

β_{ij}称为介电隔离率分量，介电常数和介电隔离率互为逆矩阵。

一般情况下，作为二阶张量的介电常数和介电隔离率各有六个独立的分量，但由于晶体对称性点群和 Neumann 原理的要求，独立分量的数目将有不同程度的减少。对称性越高，常数越少，对各向同性体，只有一个独立的介电常数或介电隔离率常数。

介电常数和实验测试的频率有关，在低频条件下（通常小于 100 MHz），一般直接采用电桥方法来测试。在 100 MHz 到光频之间，随着测量频率的增高，依次采用传输线路法，波导法和共振腔法等方法来测试。比较压电材料的介电常数，如果没有特别指出，习惯上是取频率为 1kHz 的小电场下所测得的值。

1.3 晶体弹性的基础

压电晶体受力以后发生的形变，以及形变后晶体内部出现的应力，都和晶体的压电性能密切相关，本节讨论晶体弹性力学的有关基本概念。

（1）基本假设

压电体可以看作为连续介质，用弹性理论来描述。除去各向异性体的基本假设与经典弹性理论的基本假设不同以外，其余的则完全相同。经典弹性理论假设所研究的物体是连续的、完全弹性的、均匀的各向同性体，并假设形变是微小的。由于我们所研究的对象——压电晶体，是各向异性体，因而不能采用各向同性体的假定。

（2）应变张量

在外力的作用下，压电晶体会发生一定程度的形变，即它的形状和体积会发生一定程度的变化。物体的形变可以用如下的数学方法描述。

物体内任意一点的位置可以用一坐标系中的位置矢量 r（x_1，x_2，x_3）来描述。一般来说，发生形变时，每一个物体内点都会发生位移。当考虑物体内某一确定点在形变前后的位移时，我们定义形变前的位置矢量为 r（x_1，x_2，x_3），形变后的位置矢量为 r'（x_1'，x_2'，x_3'），则该点由于形变而发生的位移由矢量 $r'-r$ 所决定，这一位移矢量可以用 u 来表示，

$$u_i=r_i'-r_i \qquad i=1,\ 2,\ 3$$

位移矢量 u 是位置和时间的函数。考察非常接近的二点，变形前的位置矢量为 $\mathrm{d}x_i$，二点之间的距离为 $\mathrm{d}l=\sqrt{\mathrm{d}x_1^2+\mathrm{d}x_2^2+\mathrm{d}x_3^2}$，形变后的位置矢量为 $\mathrm{d}x_i'=\mathrm{d}x_i+\mathrm{d}u_i$，二点之间的距离为 $\mathrm{d}l'=\sqrt{\mathrm{d}x_1'^2+\mathrm{d}x_2'^2+\mathrm{d}x_3'^2}$，如果用广义求和表示法，则 $\mathrm{d}l^2=\mathrm{d}x_i^2$，$\mathrm{d}l'^2=\mathrm{d}x_i'^2=(\mathrm{d}x_i^2+\mathrm{d}u_i^2)^2$，而 $\mathrm{d}u_i=\frac{\partial u_i}{\partial x_j}\mathrm{d}x_j$，所以有

$$\mathrm{d}l'^2=\mathrm{d}x_i'^2=(\mathrm{d}x_i+\mathrm{d}u_i)^2=(\mathrm{d}x_i+\frac{\partial u_i}{\partial x_j}\mathrm{d}x_j)^2$$

$$=\mathrm{d}l^2+2\frac{\partial u_i}{\partial x_j}\mathrm{d}x_i\mathrm{d}x_j+\frac{\partial u_i}{\partial x_j}\frac{\partial u_i}{\partial x_k}\mathrm{d}x_j\mathrm{d}x_k$$

由于上式的求和遍及 i，j，k，第二项可以表示为 $(\frac{\partial u_i}{\partial x_j}+\frac{\partial u_j}{\partial x_i})\ \mathrm{d}x_i\mathrm{d}x_j$，第三项可以重新表示为$\frac{\partial u_k}{\partial x_i}\frac{\partial u_k}{\partial x_j}$，则有 $\mathrm{d}l'^2=\mathrm{d}l^2+2S_{ij}\mathrm{d}x_i\mathrm{d}x_j$，其中 $S_{ij}=\frac{1}{2}\ (\frac{\partial u_i}{\partial x_j}+\frac{\partial u_j}{\partial x_i}+\frac{\partial u_k}{\partial x_i}\frac{\partial u_k}{\partial x_j})$ 定义为应变，这是一对称的二阶张量。

对于刚体 $\Delta = dl' - dl = 0$。而在实际绝大部分的情况，应变 S_{ij} 是非常小的，即物体弹性形变的范围内，物体的形变变化明显小于其位置的变化，可以忽略二次项，因此 $S_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right)$，用 S 表示应变张量矩阵，则有

$$S = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} \end{bmatrix} =$$

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial u_1}{\partial x_1} & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_1}{\partial x_2} + \frac{\partial u_2}{\partial x_1}\right) & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_1}{\partial x_3} + \frac{\partial u_3}{\partial x_1}\right) \\ \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_1}{\partial x_2} + \frac{\partial u_2}{\partial x_1}\right) & \frac{\partial u_2}{\partial x_2} & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_2}{\partial x_3} + \frac{\partial u_3}{\partial x_2}\right) \\ \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_1}{\partial x_3} + \frac{\partial u_3}{\partial x_1}\right) & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_2}{\partial x_3} + \frac{\partial u_3}{\partial x_2}\right) & \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \end{bmatrix}$$

应变分量只有六个是独立的，可以用简缩下标表示应变分量。其对应关系为

$S_1 \to S_{11}$；$S_2 \to S_{22}$；$S_3 \to S_{33}$；$S_4 \to 2S_{23}$；$S_5 \to 2S_{13}$；$S_6 \to 2S_{12}$

则二阶对称应变张量变成一个列矩阵

$$S = \begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial u_1}{\partial x_1} \\ \frac{\partial u_2}{\partial x_2} \\ \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \\ \frac{\partial u_2}{\partial x_3} + \frac{\partial u_3}{\partial x_2} \\ \frac{\partial u_1}{\partial x_3} + \frac{\partial u_3}{\partial x_1} \\ \frac{\partial u_1}{\partial x_2} + \frac{\partial u_2}{\partial x_1} \end{bmatrix}$$

上式中 S_1，S_2，S_3 为正应变，分别表示形变前沿 x，y，z 方向的无限小的线段在形变时的相对伸长；其余三个分量称为剪应变或切应变，分别表示在相应坐标平面内的角度变化。例如，S_6 表示在变形前分别平行于坐标轴 x 和 y 的无穷小线段间的直角在形变时的角度变化量。

$$S_6 = 2S_{12} = \frac{\partial u_1}{\partial x_2} + \frac{\partial u_2}{\partial x_1} = \tan\theta_{12} + \tan\theta_{21}$$

关于应变分量的正负为：正应变以伸长为正，缩短为负；剪应变以使直角变小为正，变大为负。

(3) 应力分量

在自由状态、或没有形变的状态下，物体内部的分子处于热平衡状态，在宏观上各部分处于受力平衡状态。如果考虑物体中任意一部分，则它所受周围分子对它作用的合力为零，每个分子都处于平衡位置。一旦物体受到外界作用而发生形变时就意味着分子偏离其各自原有的平衡位置，每个分子受到其他分子的作用力就不能互相抵消，产生了不为零的合力，这个力的存在阻碍形变的继续发展而使该分子具有恢复到其原始平衡位置的趋势，宏观上表现出的一种弹性恢复力，这种作用与分子间的距离在同一个数量级的范围内。弹性力学是一种宏观理论，它所考虑的距离远大于分子间的距离。因此在弹性力学中内应力的作用距离接近为零，是一种近程作用力，内应力的作用方式是通过它所包围部分的表面来作用于物体内该部分区域的。下面会利用这一特点可以非常方便地来讨论应力的一些特性。

应力是在物体形变时产生的。如果没有发生形变，则物体不会有内部应力。如果外界作用力过大，超过弹性恢复力，则分子将不能恢复到形变前的平衡位置，物体在外界作用撤去后不能恢复原状，就超过弹性极限。在压电学的范围内，我们只讨论弹性极限以内的情况。

下面来考虑作用于物体内某一部分的所有作用力。首先，这些力等于作用于物体内该部分所有体积元受到力的总和，即它可以写成 $\int F dV$ 的体积分形式，其中，F 是单位体积所受的力，FdV 是作用在 dV 体积元上的力。其次，物体内所考虑部分受到的各种力与其他部分所受到的力相互传递，相互作用，根据牛顿第三定律，总的合力恰好为零。所以，物体内所考虑部分受到的所有力可以看作为作用于该部分体积的表面所受到的所有力的总和。这里，压电体受到外电场的作用时产生形变时，由于还有压电效应存在，产生应力的情况除外，这将以后专门讨论。

这样对于物体内的任意部分，由内应力所作用的合力有三个分量 $\int F_i dV$，其中每一个都可以转变成对其表面的积分。由矢量分析可知，一个标量对任意一个体积的积分可以转变成对其表面的积分，如果这个标量是一个矢量的散度。由于这里考虑的不是标量，而是对一个矢量的积分，因此，F_i 必定是一个二阶张量的散度，即具有如下形式，

$$F_i = \frac{\partial T_{ik}}{\partial x_k} \tag{6.5-4}$$

这样，作用在任意体积上的力可以写成对该体积所包围的封闭面积的积分

$$\int F_i dV = \int \frac{\partial T_{ik}}{\partial x_k} dV = \oint T_{ik} d\sigma_k \tag{6.5-5}$$

其中，T_{ik} 被称作为应力张量，上式中 $T_{ik} d\sigma_k$ 是作用在面元 $d\sigma$ 上力的第 i 个分量。在直角坐标系中，所考虑面积的单元面元为 xy，yz，zx，应力张量的分量 T_{ik} 是作用于法线为 x_k 轴的面元上第 i 个分量的力。例如，作用在法线为 x 轴的面元上，沿 x 轴方向的应力为 T_{xx}；沿 y 轴和 z 轴方向的切应力为 T_{yx}，T_{zx}。

在直角坐标系中，任意方向的微分面元上的应力都可由九个应力分量求得，这九个应力分量是

$$\begin{matrix} T_{xx}, & T_{xy}, & T_{xz} \\ T_{yx}, & T_{yy}, & T_{yz} \\ T_{zx}, & T_{zy}, & T_{zz} \end{matrix}$$

与弹性理论所采用的通用符号不同，根据 IRE 标准，对压电晶体用大写字母 T 代表应力，并加上两个下脚标，前一个下脚标代表应力的作用面垂直于哪个坐标轴，后一个下脚标表示作用方向沿着哪一个坐标轴。T_{xx}，T_{yy}，T_{zz} 的方向与作用的表面垂直，称为正应力，其余应力分量的方向在作用面内，称为切应力。例如，T_{xx} 表示作用于垂直 x 轴的平面上的正应力。T_{xy} 表示作用于垂直 x 轴的平面上沿 y 轴方向的切应力。

关于应力方向的正负作如下规定：如果某一面上的外法线是朝着坐标轴的正方向，这个面上的应力就以沿着坐标轴的正方向为正，沿着坐标轴的负方向为负。相反，如果某一面上的外法线是朝着坐标轴的负方向，这个面的应力就以沿着坐标轴的负方向为正，沿着坐标轴的正方向为负。

和利用应力是近程作用，可以将作用在物体某一部分的体作用力转变为其所包围表面的作用的特点一样，我们可以同样来考察作用在物体上面的力矩。作用力 F 的力矩是一反对称的二阶张量，它的分量可以表示成 $F_i x_k - F_k x_i$ 的形式，其中 x_i 是力的作用点坐标。作用在体积元 dV 上的力矩为 $(F_i x_k - F_k x_i)\,dV$，作用在整个体积上的力矩为 $M_{ik} = \int (F_i x_k - F_k x_i)\,dV$。和在某一体积上的所有作用力一样，内应力产生的力矩也是近程作用，可以表示成围绕该体积的面积分。将作用力表示成式 (6.5-4) 的形式，则有

$$M_{ik} = \int \left(\frac{\partial t_{il}}{\partial x_l} x_k - \frac{\partial T_{kl}}{\partial x_l} x_i\right) dV$$

$$= \int \frac{\partial (T_{il}x_k - T_{kl}x_i)}{\partial x_l} dV - \int (T_{il}\frac{\partial x_k}{\partial x_l} - T_{kl}\frac{\partial x_i}{\partial x_l})\ dV$$

由于$\frac{\partial x_k}{\partial x_l} = \delta_{kl}$，及$\frac{\partial x_i}{\partial x_l} = \delta_{il}$，所以有

$$M_{ik} = \oint (T_{il}x_k - T_{kl}x_i)\ d\sigma_l + \int (T_{ik} - T_{ki})\ dV \quad (6.5\text{-}6)$$

由于应力产生的力矩也和应力一样，可以表示成为面积分的形式，如果上式中第二项应力张量是一个对称张量，$T_{ki} = T_{ik}$，则式（6.5-6）可以化为面积分形式。实际上如果第二项被积分项部分零，则它们必定是更高一阶张量的散度，才能将式（6.5-6）化为面积分的形式，即

$$T_{ik} - T_{ki} = 2\frac{\partial \phi_{ikl}}{\partial x_l} \qquad \phi_{ikl} = -\phi_{kil}$$

其中，ϕ_{ikl}是一反对称三阶张量。由后面所要介绍的虎克定律可知，在弹性应变范围内，$\frac{\partial \phi_{ikl}}{\partial x_l}$与$\frac{\partial u_i}{\partial u_k}$在同一量级范围内。因此，式（6.5-6）中第二项可以转化为 u_i 的面积分的形式，与前一项位置矢量与应力张量的乘积相比，弹性应变的位移矢量是一个更高阶的小量，可以忽略。这样，不管是那一种情形，应力的力矩式（6.5-6）可以表示为

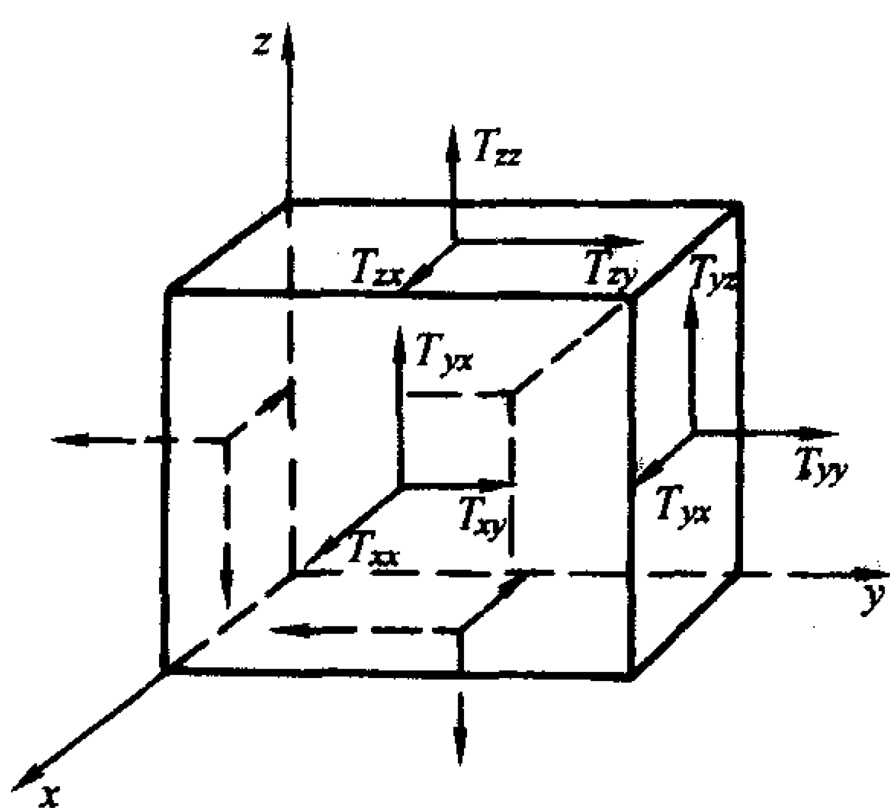
$$M_{ik} = \oint (T_{il}x_k - T_{kl}x_i)\ d\sigma_l \qquad (6.5\text{-}7)$$

应力张量是一个对称张量，$T_{ki} = T_{ik}$，即有剪切应力互等关系，

$$T_{yz} = T_{zy},\quad T_{xz} = T_{zx},\quad T_{xy} = T_{yx}$$

也就是说，描绘物体内一点的应力状态只需六个独立的应力分量．这六个分量称为应力张量分量，它们组成对称的二阶张量，应力张量可用矩阵表示为

$$T = \begin{bmatrix} T_{xx} & T_{xy} & T_{xz} \\ T_{xy} & T_{yy} & T_{yz} \\ T_{xz} & T_{yz} & T_{zz} \end{bmatrix}$$



为书写方便，将下角标改为

$x \to 1$，$y \to 2$，$z \to 3$

并进一步简写为

11→1，22→2，33→3

23→4，13→5，12→6

所以

$$T = \begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{12} & T_{22} & T_{23} \\ T_{13} & T_{23} & T_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} T_1 & T_6 & T_5 \\ T_6 & T_2 & T_4 \\ T_5 & T_4 & T_3 \end{bmatrix}$$

（4）应力和应变之间的关系－广义虎克定律

实验证明，当弹性体形变很小时，任意一点的六个应变分量的每一个都是应力分量的线性函数，这就是广义虎克定律，可以写成 $S_i = s_{ij}T_j$，其中 s_{ij}称为弹性柔顺常数，成简称柔顺常数。也可以用矩阵表示为

$$\begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & s_{14} & s_{15} & s_{16} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} & s_{24} & s_{25} & s_{26} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} & s_{34} & s_{35} & s_{36} \\ s_{41} & s_{42} & s_{43} & s_{44} & s_{45} & s_{46} \\ s_{51} & s_{52} & s_{53} & s_{54} & s_{55} & s_{56} \\ s_{61} & s_{62} & s_{63} & s_{64} & s_{65} & s_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{bmatrix}$$

同样，任意一点的六个应力分量的每一个都是六个应变分量的线性函数，可以写为 $T_i = c_{ij}S_j$，其中 c_{ij}称为弹性刚度常数或弹性劲度常数。也可以用矩阵表示为

$$\begin{bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{51} & c_{52} & c_{53} & c_{54} & c_{55} & c_{56} \\ c_{61} & c_{62} & c_{63} & c_{64} & c_{65} & c_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{bmatrix}$$

弹性常数和柔性常数之间的关系可由矩阵运算得到

$$\begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{51} & c_{52} & c_{53} & c_{54} & c_{55} & c_{56} \\ c_{61} & c_{62} & c_{63} & c_{64} & c_{65} & c_{66} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & s_{14} & s_{15} & s_{16} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} & s_{24} & s_{25} & s_{26} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} & s_{34} & s_{35} & s_{36} \\ s_{41} & s_{42} & s_{43} & s_{44} & s_{45} & s_{46} \\ s_{51} & s_{52} & s_{53} & s_{54} & s_{55} & s_{56} \\ s_{61} & s_{62} & s_{63} & s_{64} & s_{65} & s_{66} \end{bmatrix}^{-1}$$

把弹性能表示成形变或位移的函数，利用弹性能的单值性与取位移偏导的次序无关，可证明

$$c_{hk} = c_{kh3} \qquad s_{hk} = s_{kh}$$

即弹性常数和柔性常数的矩阵为对称矩阵，独立的弹性常数求柔性常数只有 21 个。由于晶体的对称性，独立的弹性常数和柔性常数还将减少，对称性越高，独立的常数也越少。均匀各向同性体的独立的弹性常数和柔性常数只有两个。广义虎克定律在弹性力学中称为物理方程式，也常称为弹性本构关系。

（5）弹性体的动力学方程

作用在弹性体内部一区域的力，由式（6.5-4）可以表示成该区域所包围的表面上所受应力所决定。根据牛顿第二定律，可以写出单位体积内的作用力与质点位移矢量之间的关系，

$$\int \frac{\partial T_{ik}}{\partial x_k} dV = \int F_i dV = \int \rho \frac{d^2 u_i}{dt^2} dV$$

即有

$$\frac{\partial T_{i1}}{\partial x_1} + \frac{\partial T_{i2}}{\partial x_2} + \frac{\partial T_{i3}}{\partial x_3} = \rho \frac{d^2 u_i}{dt^2} \qquad i = 1,\ 2,\ 3 \qquad (6.5\text{-}8)$$

将虎克定律 $T_{ij} = c_{ijkl}S_{kl}$，以及 $S_{kl} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_k}{\partial x_l} + \frac{\partial u_l}{\partial x_k}\right)$ 代入式（6.5-8），有

$$\rho \frac{d^2 u_i}{dt^2} = c_{ijkl}\frac{\partial S_{kl}}{\partial x_j} = \frac{1}{2}\left(c_{ijkl}\frac{\partial^2 u_k}{\partial x_j \partial x_l} + c_{ijkl}\frac{\partial^2 u_l}{\partial x_j \partial x_k}\right)$$

由于 $c_{ijkl} = c_{ijlk}$，所以上式可以写成，

$$\rho \frac{d^2 u_i}{dt^2} = c_{ijkl}\frac{\partial^2 u_l}{\partial x_j \partial x_k} \qquad (6.5\text{-}9)$$

这是一个波动方程，其解可以表示成平面波的形式

$$u_i = u_{i0}e^{j(k \cdot r - \omega t)} \qquad (6.5\text{-}10)$$

其中 k 为平面波的波矢，ω 为角频率，u_{i0}为平面波的振幅。将式（6.5-10）代入式（6.5-9）可得，

$$\rho\omega^2 u_{i0} = c_{ijkl}k_j k_k u_{l0} \qquad (6.5\text{-}11)$$

令 k 方向的单位矢量为

$$\hat{k} = \frac{k}{|k|} = (l_1,\ l_2,\ l_3)$$

l_1，l_2，l_3 即为 k 矢量的三个方向余弦，

$$k_i=\frac{2\pi}{\lambda}l_i \qquad (i=1,\ 2,\ 3) \qquad (6.5\text{-}12)$$

考虑到 $\omega\lambda/2\pi=v$，将式（6.5-12）代入式（6.5-11），则有

$$\rho v^2 u_{i0}=c_{ijkl}l_jl_ku_{l0} \qquad (6.5\text{-}13)$$

式（6.5-14）是 u_{10}，u_{20}，u_{30} 的一组齐次方程，式中的 $c_{ijkl}l_jl_k$ 称为 Christoffel 张量（矩阵）。如果晶体的弹性劲度常数 c_{ijkl} 为已知，则可以计算出这个张量来。以 $\Gamma_{il}=c_{ijkl}l_jl_k$ 来表示 Christoffel 张量，则式（6.5-13）可以写成矩阵形式，

$$(\Gamma)(u_0)=\rho v^2(u_0) \qquad (6.5\text{-}14)$$

或写成

$$\begin{pmatrix}\Gamma_{11}-\rho v^2 & \Gamma_{12} & \Gamma_{13}\\ \Gamma_{21} & \Gamma_{22}-\rho v^2 & \Gamma_{23}\\ \Gamma_{31} & \Gamma_{32} & \Gamma_3-\rho v^2\end{pmatrix}\begin{pmatrix}u_{10}\\ u_{20}\\ u_{30}\end{pmatrix}=0$$

其中 $u_0=(u_{10},\ u_{20},\ u_{30})$ 是振幅矢量，式（6.5-14）中的特征行列式为零，就可以得到晶体中弹性波传播的相速度和波矢 k 的方向（l_1，l_2，l_3）以及频率之间的关系，它也被称作为 Christoffel 方程。

1.4 晶体的铁电性

(1) 铁电性

铁电性是1921年首先在罗息盐上发现的。所谓铁电晶体是指晶体中存在自发极化 P，并且在外电场作用下，自发极化的方向可以在几个能量相同的状态下转变或重新取向。

与铁磁物质的磁畴相似，铁电晶体是由许多所谓（几微米至几十微米大小的）电畴组合而成，而每个电畴具有自发极化。在电场的作用下，电畴壁可以移动、且电极化方向能够随电场方向转向。

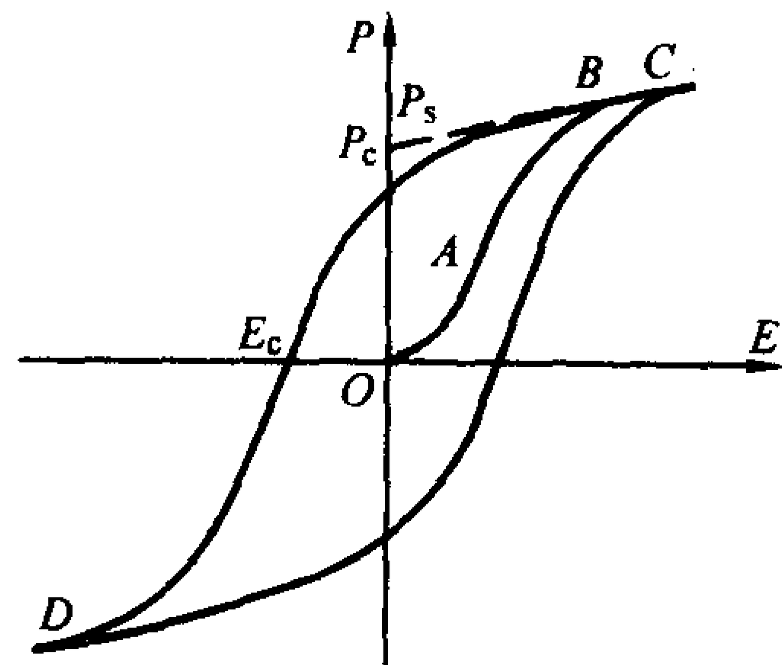


图 6.5-2 典型的电滞回线（以 $BaTiO_3$ 晶体为例）

铁电晶体最明显的特征，就是它具有电滞回线的特征，即表示介电特性的 $P-E$ 变化关系和铁磁物质中的 $H-B$ 变化关系相类似。图6.5-2是一典型的电滞回线。当在晶体上施加一个低频交流电场时，随着电场的增加，电极化沿电场方向的电畴和其他方向的电畴相比，其所占的体积比例不断增加（过程中包括了电畴的翻转，以及畴壁的运动），这使得极化矢量沿 A 曲线时随电场 E 的增大而增大，最后增大到整个晶体成为一个单畴为止（图中的 B 点）。当电场再增加时，极化畴不再增加，晶体仍像普通电介质一样产生位移极化．故饱和以后 $P-E$ 成直线关系，如图中的 BC 段所示。将这部分推延至外场为零，在纵轴上所得截距 P_s 称为饱和极化强度（或自发极化强度），实际上这也是每个电畴原来已经存在的极化强度。如电场自图中 C 处开始降低，晶体极化强度也随之减小，但在电场为零时，仍保留有极化 P_r（称为剩余电极化），必须再加反向电场 E_c 才能使整个晶体的极化为零。E_c 称为矫顽电场。若反向电场继续增加，则沿着反向电场取向的电畴逐渐增多，直到整个晶体成为一个单一极化方向的电畴为止这时与图中的 D 点对应。如此循环则形成一电滞回线。

通常铁电体的电容率 $\varepsilon=1+\chi$ 远大于 1，所以 $D=\varepsilon_0E+P=\varepsilon_0(1+\chi)E=\varepsilon_0\varepsilon E\sim P$，也就是说，$D-E$ 曲线也形成回线，实际上它们都被称为电滞回线。电滞回线的结果表明，铁电体的极化率和电容率都不是常数，与外电场有关，也与晶体电极化的过程有关。

一般来说，晶体自发极化的取向特点可以由晶体的对称性决定，但外电场能使自发级化转向的特性，却不能由晶体的结构来预期，只能看它是否有电滞回线来判断。电滞回线是铁电体的重要特征之一，这也被称之为晶体的铁电性。也就是说，一个晶体是否具有铁电性，决定于其 $P-E$，或 $D-E$ 关系能否形成电滞回线，这是判断是否是铁电体的一个重要实验依据。

由于极化的非线性，铁电体的介电常数不是常数，而与外场有关。图6.5-3画出了钛酸钡的介电常数和附加电场 E 的关系曲线。铁电体的介电常数随电场强度而变化，并且不是 E 的单值函数。一般以图中的 OA 曲线在原点的斜率来代表介电常数，即在测量介电常数时所施加的激发电场很小。

当温度高于某一临界温度 T_c 时，晶体结构由铁电相向顺电相转变，晶体的铁电性消失，这一温度叫居里点。如果晶体具有两个或多个铁电相时，表征顺电相与铁电相之间的一个相变温度才是居里点，而把铁电体发生相变的温度统称为过渡温度或转变温度。

铁电体的介电常数强烈地依赖于温度。铁电体在过渡温度附近，介电常数具有很大的值，数量级达到 $10^4\sim10^5$。当温度高于居里点时，一般铁电体的介电常数随温度变化的关系符合居里－外斯定律

$$\varepsilon=\frac{C}{T-T_0}+\varepsilon_\infty \qquad (6.5\text{-}15)$$

式中，T_0 称为特性温度，它一般略低于居里点，C 称为居里常数；ε_∞ 是光频介电介电常数，代表电子极化对介电系数的贡献，在过渡温度时 ε_∞ 可以忽略。

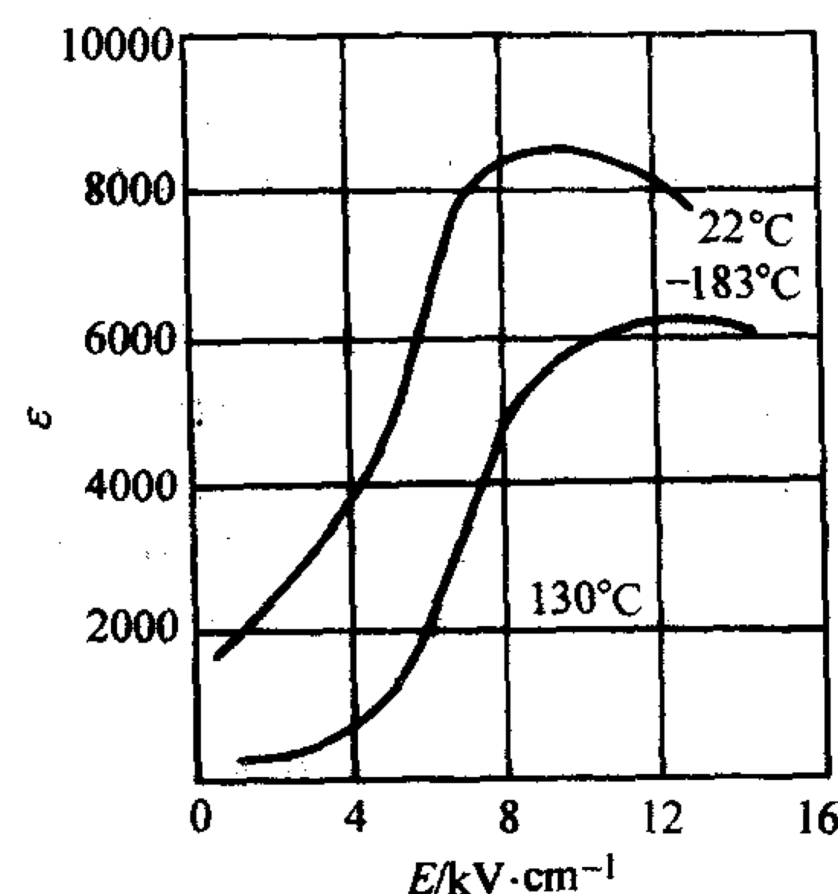


图 6.5-3 钛酸钡的介电常数与附加电场的关系

和相变温度附近存在介电峰一样，铁电体的其他一些物理性质，如弹性常数、压电常数、折射率、非线性光学系数、比热等在相变附近都存在着性能的突变。

(2) 铁电晶体的电畴

所谓铁电畴，就是在铁电晶体中自发极化的电偶极矩方向排列一致所形成的小区域。虽然热释电晶体中的非铁电体，也具有自发极化的分子电偶极矩，但它们的方向杂乱无章而不形成在一定区域内规则排列的电畴。在铁电晶体中，一般包含着若干个电畴。在无外电场的热平衡状态下，每个电畴之内自发极化电偶极矩的取向是相同的，但不同的电畴，其自发极化电矩的取向则可以不相同，以至于整个晶体的总电极化为零。每个电畴中的极化强度方向和这个区域内

晶体的极轴方向一致。如果是多晶体陶瓷，则由于晶粒本身的随机取向，从而不同电畴中极化的相对取向也可以是没有规律的随机分布。但对于单晶体，则不同电畴中极化强度的相对取向之间存在着固定的夹角，并可用群论方法来推断它们的取向关系。下面，我们只讨论单晶体的情况。

即使铁电晶体是完整的单晶体，一般情况下也不会只包含单个电畴，因为单畴对应于较高的能量状态。不同电畴中极化取向之间的相对关系和晶体的对称性有关，相邻电畴间的相对取向不是随意的。例如对 $BaTiO_3$ 晶体，相邻电畴极化的相对取向有的是90°和180°，对应的畴壁称为90°和180°的畴壁。不同的晶体，具有不同的结构对称性，电畴间相对取向的角度可以完全不同，这可以通过晶体的对称性分析来进行确定。下面以180°畴壁为例作简略的讨论。

180°畴壁表示两个相邻电畴的极化方向成180°角，在同一电畴内，则自发极化的方向都相同。对氢键型铁电体，这种晶体自发极化形成的原因是质子在氢键上的分布集中于氢键的一端而产生电偶极矩；而钙钛矿型单晶这类位移型铁电体，则是由于在居里温度以下，晶体内部的正、负电荷重心有一相对位移，形成电偶极矩。

现在我们以氢键型为例，设用 B 表示质子所在的一端，用 A 表示氢键中的负电中心，A 构成晶格的点阵结点，而 B 可以在点阵中改变位置。B 可以处在 A 点阵中左或右两种平衡位置上。由于在一定温度下畴壁和所有的电畴都处于平衡状态，如果以点阵结点平衡位置为中心，B 的两种位置所对应的能量是相等的。因此若画出这种畴壁对应的晶体点阵的势能图，应该出现两个能谷，它们与 B 所处的两种可能平衡位置相对应。虽然这两个能谷对应的能量是等高的，但若已处于一个平衡位置的 B 要跳到另一种平衡位置上，它必须至少具有等于 ΔE 的能量才能跃过这两个能谷之间的势垒。当不加电场时，B 处于这两种平衡位置的概率是相同的，因此使晶体的总极化为零。（如果畴壁为90°，平衡态时，B 的位置可取在 A 的左右侧之一，也可以是上下侧之一能差值与180°畴壁时的不相同。）

图 6.5-2 示出的电滞回线可以作如下的定性说明。若对铁电体加上电场（其方向与各个电畴中的极化方向之间的关系为随意的），当电场较弱时，施加在晶体上的能量不足以克服势垒 ΔE，B 在 A 附近的位置将不会改变。从各电畴来看，则表现为能量不足以使电畴中的极化电矩完全沿着电场方向排列，而只能使原来电极化方向与电场方向成锐角关系的电畴的区域增大，而原来与电场方向成钝角关系的极化电畴区域缩小，其结果造成晶体的总极化强度随电场呈现线性地增大，这与图 6.5-2 中电滞回线中的线性段 OA 相对应。

当电场强度增大时，若 B 从电场中获得的能量足以克服势垒 ΔE，则它可能从一种平衡位置（与某一能谷对应）跃过势垒而到达另一平衡位置．这表示极化方向与电场方向成锐角关系的电畴增大到包括整个晶体，而与电场方向成钝角关系的极化电畴减小直至完全消失。这时的晶体中畴壁消失了，所有的自发极化电偶极矩都取相同的方向，通常称此时晶体中统一的电畴为单畴，晶体中的极化达到饱和状态，所以总极化强度迅速增大，这就是电滞回线的 AB 段，但必须注意，这时晶体的总极化方向和外电场方向并不一致而是成锐角关系。

外电场如果进一步增大，整个晶体的单电畴在电场作用下趋向于使其极化方向转向与外电场相同的方向，这时整个晶体的总极化强度与电场的关系完全相当于一个电矩在外场作用下转向与外电场平行的情况，因此总极化强度又与电场强度成线性关系，这就是电滞回线中的 BC 段。因此，当在电滞回线上沿 CB 直线外推到电场 $E=0$ 所截 P 轴的数值 P_s 就是电畴中饱和的自发极化强度，也就是每个电畴中原来取向都一致时的自发极化强度。剩余极化强度 P_r 则指当电场减弱时，晶体由原来已单畴化的状态解体为多畴，然后当电场减到零时，由于各电畴间的相互作用和热运动的影响使晶体中还保留有剩余的极化而并未完全消失。要使剩余极化减小以至消失，必须加反向电场，当反向电场增大到晶体中的 B 又获得足够能量克服势垒而跃到另一平衡位置，这种情况下极化方向与反向电场成锐角关系的电畴增大（而这些恰好是当正向加电场时极化与电场成钝角关系的电畴减小者），而极化与反向电场成钝角关系的电畴减小了。最后当反向电场增大到 E_c 时，反向电畴和正向电畴的极化强度相等时，晶体中的总极化强度就变为零了。

利用电畴的概念也可以说明居里点。当处于铁电相的晶体温度升高时，分子热运动能量增加，到达居里温度时，与之相应的分子热运动能量至少等于势垒高度 ΔE。在这种情况下，B 相对 A 取左或取右的两种平衡位置的概率是相等的，或者说，由于热运动能量足够大后，B 已不受 A 的束缚，从而可处于两个 A 之间中点的位置上（因为若 B 更靠近任何一个 A 都表示与之对应的那种状态能量将更低些）。这表示晶体中已不存在电畴，即失去铁电性，也可以认为自发极化不存在，从而成为顺电相的晶体。

(3) 铁电晶体的极化过程

铁电晶体的压电性大致可分为两类：一类像罗息盐、磷酸二氢铵（KDP）那样，其顺电相和铁电相都存在压电效应；另一类像钛酸钡（$BaTiO_3$）那样在顺电相不显示压电效应，只有在铁电相才存在压电效应。对于后一类铁电体材料，必须经过电极化过程后，才能显示出宏观的压电效应。这是由于铁电晶体在居里温度以下，其内部各个区域的电偶极矩并不一致排列，即存在铁电畴的原因。

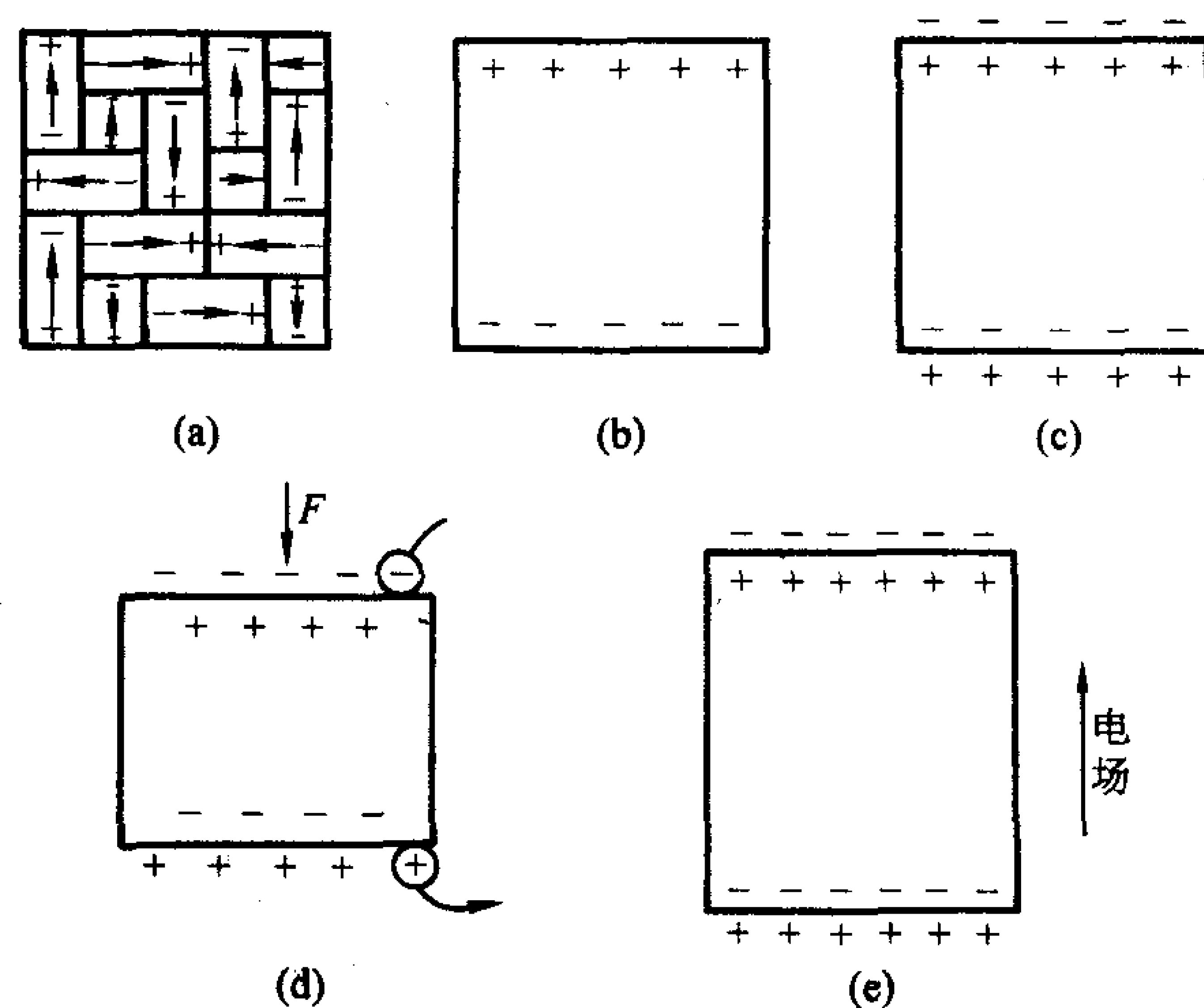


图 6.5-4 极化后压电陶瓷的压电效应

当外电场超过一定值时，铁电晶体会变成单畴结构，此后即使撤去外电场，铁电晶体还有剩余极化 P_r，这时晶体便一定具有压电性，这一过程也被称作为极化过程。通常施加的极化电场大于3倍的矫顽电场（E_c），才能达到比较好的极化效果。不同的铁电晶体，具有不同的矫顽场，例如，同成分 $LiNbO_3$ 晶体的矫顽场 $E_c\approx22$ kV/mm，而化学计量比 $LiNbO_3$ 晶体中的缺陷浓度大大降低后，矫顽场也有非常明显的下降，其 $E_c<4$ kV/mm。而同一种铁电晶体，其矫顽场随温度增加，也会明显下降。特别是在居里点处，铁电晶体的矫顽场也接近零。因此，为了降低极化电场，通常人们采用加温极化，即将铁电材料加热到高于居里点的温度附近后加上直流电场，然后冷却到室温再去掉电场。

经过极化的铁电单晶具有压电效应，图 6.5-4 为其示意

图。图6.5-4a表示未极化的铁电单晶，其电畴具有多种取向排列，其总的极化为零，宏观上不具有压电效应。经过极化处理以后，各电畴的自发极化在一定程度上按外电场取向排列。因此，单晶内的极化强度不再为零，在与电矩方向垂直的两个面上出现数量相等、符号相反的束缚电荷，就如同一个大的电偶极子，如图6.5-4b所示。但其表面上的束缚电荷很快就被外界或内部迁移过来的自由电荷中和，形成所谓电偶层，如图6.5-4c。如果在压电晶体上加上一与极化方向平行的压力 F，如图6.5-4d所示，晶体将产生压缩形变，晶体内正负束缚电荷之间的距离变小，极化强度也变小，因此，原来迁移过来的自由电荷有一部分被释放而出现放电现象。所以晶体沿极化方向被压缩时会出现放电现象。当压力撤消后，晶体恢复自由状态（与晶体被拉长相似），晶体内的正、负电荷之间的距离变大，极化强度也变太；因此电极上吸附一部分电荷而出现冲电现象，所以晶体沿极化方向被拉长时，会出现充电现象。这就是正压电效应。

如果在晶体上加一与极化方向相同的电场，如图6.5-4e所示，由于电场方向与极化强度方向相同，所以电场的作用使极化强度增大。这时晶体内的正、负束缚电荷之间的距离也增大，这就是说，晶体沿极化方向产生伸长形变。同理，如果外加电场的方向与极化方向相反，则晶体沿极化方向产生缩短的形变，这就是反向压电效应。

可见，处于极化状态的铁电晶体具有的压电效应，在处理换能器问题时，可把它当作压电晶体一样来处理。

1.5 压电方程

(1) 压电方程的推导

所谓压电方程就是描述晶体的力学量（应力 T_h 和应变 S_h）和电学量（电场强度 E_i 和电位移 D_i）之间相互联系的关系式。当然，这些量还和热学量（温度 θ 和熵 σ）有相互的联系。

下面从热力学函数推导压电方程。推导的步骤是：选择描述系统适当的独立变量；由这些独立变量选择恰当的热力学函数，将因变量按独立变量展开；利用热力学关系（麦克斯韦关系）求出函数之间的关系，即得压电方程。

可以任选三对变量（S_h，T_k），（E_i，D_i）和（θ，σ）中的各一个作为独立变量来描途系统，共有八种选择方式。首先选取应变 S_k、电位移 D_i 和熵 σ 作为系统的独立变量。这时恰当的热力学函数为内能。根据热力学第一定律，内能的微分形式为

$$dU = \delta Q + \delta W \tag{6.5-16}$$

式中 δQ 是供给单位体积晶体的热量；δW 为由于晶体的极化或形变外界对单位体积晶体所作的功，

$$\delta W = T_h dS_h + E_i dD_i \tag{6.5-17}$$

由热力学第二定律，对可逆过程有

$$\delta Q = \theta d\sigma \tag{6.5-18}$$

则式（6.5-16）可写为

$$dU = \theta d\sigma + T_h dS_h + E_i dD_i \tag{6.5-19}$$

因变量可通过 U 的一阶偏微商求得

$$\theta = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_{S,D}, \quad T_h = \left(\frac{\partial U}{\partial S_h}\right)_{\sigma,D}, \quad E_i = \left(\frac{\partial U}{\partial D_i}\right)_{\sigma,S} \tag{6.5-20}$$

将因变量按独立变量展开，只写线性项有

$$dT_h = \left(\frac{\partial T_h}{\partial S_k}\right)_{D,\sigma} dS_k + \left(\frac{\partial T_h}{\partial D_j}\right)_{S,\sigma} dD_j + \left(\frac{\partial T_h}{\partial \sigma}\right)_{S,D} d\sigma$$

$$dE_i = \left(\frac{\partial E_i}{\partial S_k}\right)_{D,\sigma} dS_k + \left(\frac{\partial E_i}{\partial D_j}\right)_{S,\sigma} dD_j + \left(\frac{\partial E_i}{\partial \sigma}\right)_{S,D} d\sigma \tag{6.5-21}$$

$$d\theta = \left(\frac{\partial \theta}{\partial S_k}\right)_{D,\sigma} dS_k + \left(\frac{\partial \theta}{\partial D_j}\right)_{S,\sigma} dD_j + \left(\frac{\partial \theta}{\partial \sigma}\right)_{S,D} d\sigma$$

式中

$$\left(\frac{\partial T_h}{\partial S_k}\right)_{D,\sigma} = C_{h,k}^{D,\sigma}$$

为等熵（绝热）、恒电位移下的弹性常数。由式（6.5-20）并考虑到全微分条件由

$$C_{h,k}^{D,\sigma} = \left(\frac{\partial T_h}{\partial S_k}\right)_{D,\sigma} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S_h \partial S_k}\right)_{D,\sigma} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S_k \partial S_h}\right)_{D,\sigma} = C_{k,h}^{D,\sigma}$$

这就证明了弹性常数矩阵是对称的。式（6.5-21）中

$$\left(\frac{\partial T_h}{\partial D_j}\right)_{S,\sigma} = -h_{j,h}^{\sigma}$$

称为绝热压电常数。由式（6.5-21），并考虑到全微分条件，有

$$-h_{j,k}^{\sigma} = \left(\frac{\partial E_i}{\partial S_k}\right)_{D,\sigma} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial D_i \partial S_k}\right)_{\sigma} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S_k \partial D_i}\right)_{\sigma} = \left(\frac{\partial T_k}{\partial D_i}\right)_{S,\sigma}$$

即为绝热压电常数，此处证明了反向压电常数和正向压电常数的矩阵是互为转置的。式（6.5-21）中

$$\left(\frac{\partial E_i}{\partial D_j}\right)_{S,\sigma} = \beta_{i,j}^{S}$$

称为绝热、恒应变时的介电隔离率。同样可证明介电隔离率的矩阵是对称的，即

$$\beta_{i,j}^{S,\sigma} = \beta_{j,i}^{S,\sigma}$$

另外，

$$\left(\frac{\partial T_h}{\partial \sigma}\right)_{S,D} d\sigma = \frac{1}{\theta}\left(\frac{\partial T_h}{\partial \sigma}\right)_{S,D} \theta d\sigma = \frac{1}{\theta}\left(\frac{\partial T_h}{\partial \sigma}\right)_{S,D} dQ$$
$$= -\gamma_h^D dQ$$

$$\frac{1}{\theta}\left(\frac{\partial \theta}{\partial S_k}\right)_{D,\sigma} = \frac{1}{\theta}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial \sigma \partial S_k}\right)_{D} = \frac{1}{\theta}\left(\frac{\partial T_k}{\partial \sigma}\right)_{S,D} = -\gamma_k^D$$

称 γ_k^D 为恒电位移下的压热常数。

$$\left(\frac{\partial E_i}{\partial \sigma}\right)_{S,D} d\sigma = \frac{1}{\theta}\left(\frac{\partial E_i}{\partial \sigma}\right)_{S,D} \theta d\sigma = \frac{1}{\theta}\left(\frac{\partial E_i}{\partial \sigma}\right)_{S,D} dQ$$
$$= -q_i^S dQ$$

$$\frac{1}{\theta}\left(\frac{\partial \theta}{\partial D_j}\right)_{S,\sigma} = \frac{1}{\theta}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial \sigma \partial D_j}\right)_{D} = \frac{1}{\theta}\left(\frac{\partial E_j}{\partial \sigma}\right)_{S,D} = -q_j^S$$

称 q_j^S 为恒应变下的热电常数。

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial \sigma}\right)_{S,D} d\sigma = \frac{1}{\theta}\left(\frac{\partial \theta}{\partial \sigma}\right)_{S,D} \theta d\sigma = \frac{1}{\theta}\left(\frac{\partial \theta}{\partial \sigma}\right)_{S,D} dQ = \frac{1}{\rho c_v^D} dQ$$

其中 ρ 为密度，c_v^D 为恒电位移下的定容比热容。

引进上列常数，并设初始应力、应变、电场强度和电位移均为零，则可写

$$dT_h \to T_h, \quad dS_k \to S_k, \quad dE_i \to E_i, \quad dD_j \to D_j$$

方程（6.5-21）成为

$$\begin{aligned} T_h &= C_{h,k}^{D,\sigma} S_k - h_{j,h}^{\sigma} D_j - \gamma_h^D dQ \\ E_i &= -h_{i,k}^{\sigma} S_k + \beta_{i,j}^{S,\sigma} D_j - q_i^S dQ \\ d\theta &= -\theta \gamma_k^D S_k - \theta q_j^S D_j + \frac{1}{\rho c_v^D} dQ \end{aligned} \tag{6.5-22}$$

式中 h，$k = 1, 2, \cdots, 6$；i，$j = 1, 2, 3$。

对于绝热过程，有 $dQ = 0$，上面十个方程减为九个，则得到 S_k，D_j 为独立变量的绝热条件下的压电方程

$$T_h = C_{h,k}^{D,\sigma} S_k - h_{j,h}^{\sigma} D_j \qquad h, k = 1, 2, \cdots, 6$$
$$E_i = -h_{i,k}^{\sigma} S_k + \beta_{i,j}^{S} D_j \qquad i, j = 1, 2, 3$$

以及第十个有关温度变化的方程

$$\mathrm{d}\theta = -\theta\gamma_k^D S_k - \theta q_j^S D_j$$

若系统处于等温条件下工作，则 $\mathrm{d}\theta = 0$，由式（6.5-22）第十个方程可得到

$$\mathrm{d}Q = \rho c_v^D \theta\,(\gamma_k^D S_k + q_j^S D_j) \qquad k = 1,\ 2,\ \cdots,\ 6;\ j = 1,\ 2,\ 3$$

将它代入前面九个方程，可得等温条件下的压电方程

$$T_h = C_{h,k}^{D,\theta} S_k - h_{j,h}^{\theta} D_j \qquad h,\ k = 1,\ 2,\ \cdots,\ 6$$

$$E_i = -h_{i,k}^{\theta} S_k + \beta_{i,j}^{S,\theta} D_j \qquad i,\ j = 1,\ 2,\ 3$$

且有关系式

$$C_{h,k}^{D,\theta} = C_{h,k}^{D,\sigma} - \rho c_v^D \theta \gamma_h^D \gamma_k^D$$

$$h_{j,h}^{\theta} = h_{j,h}^{\sigma} + \rho c_v^D \theta q_j^S \gamma_h^D$$

$$\beta_{i,j}^{S,\theta} = \beta_{i,j}^{S,\sigma} - \rho c_v^D \theta q_i^S q_j^S$$

通常情况下晶体振动都可看作绝热过程，在书写时对表示绝热的上角标“σ”常常省去，而不会引起误会，于是绝热情况下的 h – 型压电方程式成为

$$h - \text{型}\begin{cases} T_h = C_{h,k}^D S_k - h_{j,h} D_j & h,\ k = 1,\ 2,\ \cdots,\ 6 \\ E_i = -h_{i,k} S_k + \beta_{i,j}^S D_j & i,\ j = 1,\ 2,\ 3 \end{cases}$$

若选其它量为独立交量，其热力学函数及相应的微分形式列于表 6.5-2。

用同样方法，还可从热力学函数焓 H、弹性焓 H_1 和电焓 H_2，导出绝热条件下的另外三组压电方程

$$d - \text{型}\begin{cases} S_h = S_{h,k}^E T_k + d_{j,h} E_j & h,\ k = 1,\ 2,\ \cdots,\ 6 \\ D_i = d_{i,k} T_k + \varepsilon_{i,j}^T E_j & i,\ j = 1,\ 2,\ 3 \end{cases}$$

$$g - \text{型}\begin{cases} S_h = S_{h,k}^D T_k + g_{j,h} D_j & h,\ k = 1,\ 2,\ \cdots,\ 6 \\ E_j = -g_{i,k} T_k + \beta_{i,j}^T D_j & i,\ j = 1,\ 2,\ 3 \end{cases}$$

$$e - \text{型}\begin{cases} T_h = c_{h,k}^E S_k - e_{j,h} E_j & h,\ k = 1,\ 2,\ \cdots,\ 6 \\ D_i = \varepsilon_{i,k} S_k + \beta_{i,j}^S E_j & i,\ j = 1,\ 2,\ 3 \end{cases}$$

压电方程也成为压电本构关系

表 6.5-2 压电晶体的热力学函数

独立变量	热力学函数		
	名称	表示式	微分形式
$\sigma,\ S_h,\ D_i$	内能	U	$\mathrm{d}U = \theta\mathrm{d}\sigma + T_i\mathrm{d}S_i + E_i\mathrm{d}D_i$
$\sigma,\ T_b,\ E_i$	焓	$H = U - T_h S_h - E_i D_i$	$\mathrm{d}H = \theta\mathrm{d}\sigma - S_k\mathrm{d}T_k - D_i\mathrm{d}E_i$
$\sigma,\ T_h,\ D_i$	弹性焓	$H_i = U - T_h S_h$	$\mathrm{d}H_i = \theta\mathrm{d}\sigma - S_k\mathrm{d}T_k + E_i\mathrm{d}D_i$
$\sigma,\ S_h,\ E_i$	电焓	$H_2 = U - E_i D_i$	$\mathrm{d}H_i = \theta\mathrm{d}\sigma - T_h\mathrm{d}S_k - D_i\mathrm{d}E_i$
$\theta,\ S_k,\ D_i$	亥姆霍兹自由能	$A = U - \theta\sigma$	$\mathrm{d}A = -\theta\mathrm{d}\sigma + T_h\mathrm{d}B_h + g_i\mathrm{d}D_i$
$\theta,\ T_h,\ B_i$	吉布斯自由能	$G = U - \theta\sigma - T_h S_k - E_i D_i$	$\mathrm{d}\sigma = -\theta\mathrm{d}\sigma - S_h\mathrm{d}T_h - D_i\mathrm{d}E_i$
$\theta,\ T_k,\ D_i$	弹性吉布斯函数	$G_1 = U - \theta\sigma - T_k S_k$	$\mathrm{d}G_1 = -\sigma\mathrm{d}\theta - S_h\mathrm{d}T_h + B_i\mathrm{d}D_i$
$\sigma,\ S_h,\ E_i$	电吉布斯函数	$G_2 = U - \theta\sigma - E_i D_i$	$\mathrm{d}G_2 = -\sigma\mathrm{d}\theta + T_h\mathrm{d}S_k - D_i\mathrm{d}E_i$

（2）电弹常数的物理意义

以上四组压电方程中出现了十二个不同的电弹常数，弄清这些常数的物理意义对进行压电晶体的性能表征，以及压电器件的设计和应用等都很有必要。

$$d_{jh} = \left(\frac{\partial S_h}{\partial E_j}\right)_T = \left(\frac{\partial D_j}{\partial T_h}\right)_E$$

是压电常数分量。它表示常应力条件下，由于电场强度分量 E_j 每增加一个单位所引起的应变分量 S_h 的增加量，或表示恒电场强度条件下，由于应力分量 T_h 每增加一个单位所引起的电场强度分量 D_j 的增加量，单位名称为库每牛顿（或米每伏），符号为 C/N（或 m/V）。d_{jh} 也称为压电应变常数。

$$g_{jh} = \left(\frac{\partial S_h}{\partial D_j}\right)_T = -\left(\frac{\partial E_j}{\partial T_h}\right)_D$$

是压电常数分量。它表示常应力条件下，由于电位移分量 D_j 每增加一个单位所引起的应变分量 S_h 的增加量，或表示恒电位移条件下，由于应力分量 T_h 每增加一个单位所引起的电场强度分量 E_j 的减小量，单位名称为伏米每牛顿（或平方米每库），符号为 V·m/N（或 m^2/C）。g_{jh} 也称为压电电压常数。

$$h_{jh} = -\left(\frac{\partial T_h}{\partial D_j}\right)_S = -\left(\frac{\partial E_j}{\partial S_h}\right)_D$$

是压电常数分量。它表示常应变条件下，由于电位移分量 D_j 每增加一个单位所引起的应力分量 T_h 的减小量，或表示恒电位移条件下，由于应变分量 S_h 每增加一个单位所引起的电场强度分量 E_j 的减小量，单位名称为牛顿每库（或伏每米），符号为 N/C（或 V/m）。h_{jh} 也称为压电劲度常数。

$$e_{jh} = -\left(\frac{\partial T_h}{\partial E_j}\right)_S = \left(\frac{\partial D_j}{\partial S_h}\right)_E$$

是压电常数分量。它表示常应变条件下，由于电场强度分量 E_j 每增加一个单位所引起的应力分量 T_h 的减小量，或表示恒电场强度条件下，由于应变分量 S_h 每增加一个单位所引起的电位移分量 D_j 的增加量，单位名称为牛顿每伏·米（或库每平方米），符号为 N（V·m）（或 C/m^2）。e_{jh} 也称为压电应力常数。

2 铁电和压电晶体的介绍

2.1 PMNT 和 PZNT 晶体

PZT 系压电陶瓷由于具有较大的压电常数、较高的机电耦合因数、容易实现电阻抗匹配，因而成为超声成像仪、固体驱动器等应用的主要的换能器材料。随着电子技术的发展，研制高分辨率、大带宽的超声换能器的需要对压电材料提出了更高的要求。新材料的研发一般有两种途径：①探索性能优于现有材料的新化合物；②采用“材料工程”对传统材料进行剪裁，使其性能显著优于传统材料。

弛豫铁电体（1 – x）Pb（B_1B_2）O_3 – xPbTiO_3（B_1 = Mg, Zn, Ni, Fe, Sc, In; B_2 = Nb, Ta, W）是具有复合钙钛矿结构的赝二元固溶体，随着 PbTiO_3（简称 PT）含量的增加，发生成分诱导的三方 – 四方结构相变。与 PZT 系压电陶瓷相比，具有准同型相界（Morphotropic phase boundary，简称 MPB）组成的（1 – x）Pb（B_1B_2）O_3 – xPbTiO_3 容易生长成单晶。在 MPB 附近，弛豫铁电体具有较大的压电常量和较高的机电耦合系数，因而生长具有 MPB 组成的弛豫铁电单晶引起了人们的极大兴趣。

80 年代初，J. Kuwata 等用助熔剂法生长出了能用于压电性能表征的 PZNT 单晶，其压电性能已经远远高于 PZT 系压电陶瓷，在室温测得 PZNT 91/9 的 d_{33} 达 1500 ~ 1570 pC/N，k_{33} 达 90% ~ 92%；他们还发现了一种异常现象，即三方相 PZNT 单晶压电性能最大的切型不是垂直其自发极化方向的 {111} 切型，而是 {001} 切型。自此以后，几乎整个 80 年代，弛豫铁电单晶的生长没有实质性的进展。直到 1989, 1990 年美国宾州大学的 Shrout 与 Chang 等用助熔剂法生长出了 15 mm 的 PMNT 70/30 单晶，并测得其 d_{33} 也达到 1 500 pC/N。Z. – G. Ye 等也用同样的方法生长出了 Pb（$Mg_{1/3}Nb_{2/3}$）O_3（PMN）及 PMNT 单晶，其最大尺寸分别为 13 mm 和 5 mm。

图 6.5-5 示出了压电材料的发展趋势。

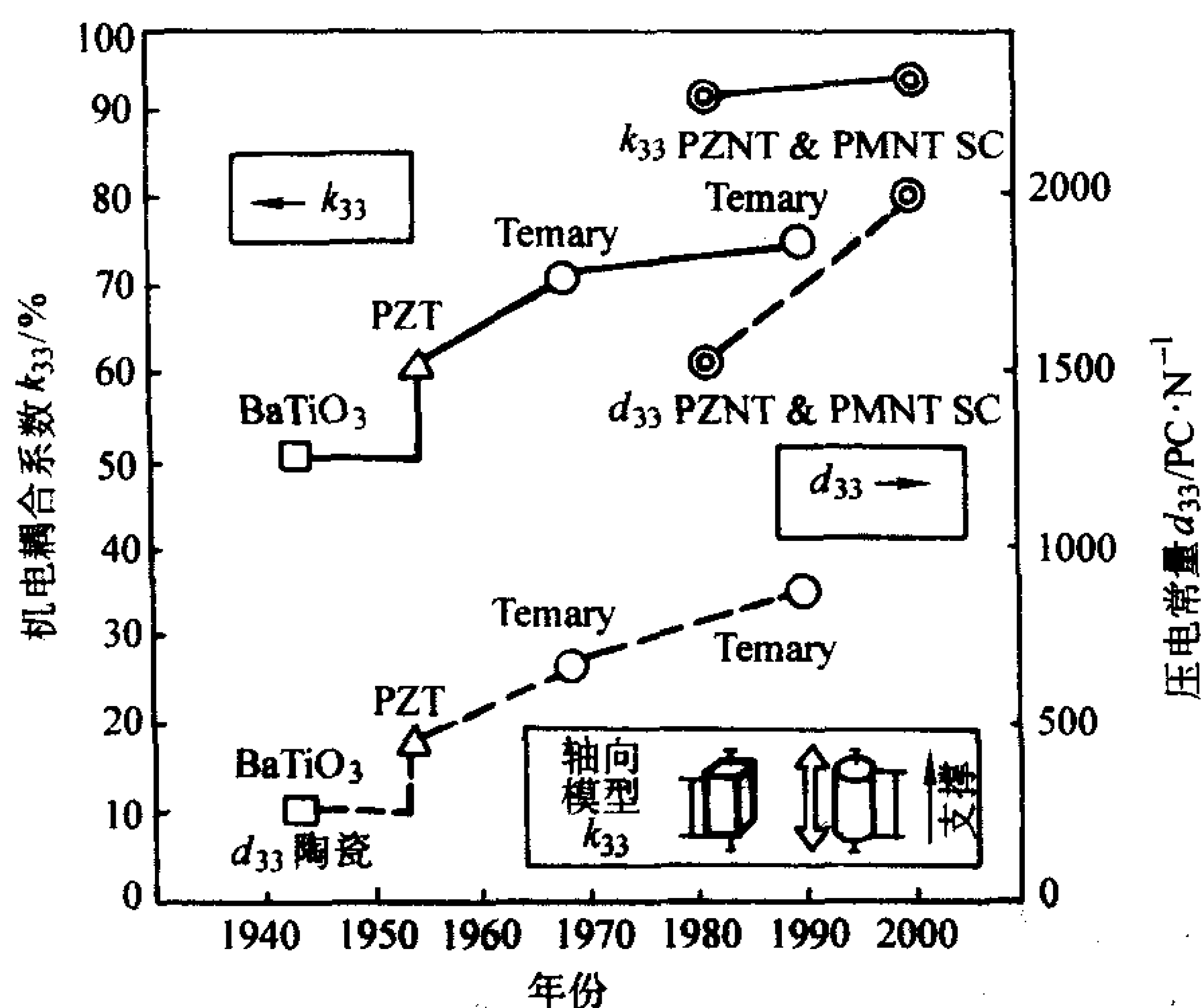


图 6.5-5 高性能压电材料的发展过程

日本东芝公司的 Yamashita，Saitoh 等在重复出 Kuwata 等的工作后，于 1994 年、1995 年向美国申请了利用弛豫铁电单晶制备超声探头的专利。自此，在全球范围内对于医用 B 超探头每年潜在的数千万美元的新型压电单晶市场，以及每年高达数十亿美元医用超声设备对材料需求的驱动下，出现了 $(1-x)Pb(B_1B_2)O_3-xPbTiO_3$ 系单晶生长、性能－结构关系及相关应用研究的热潮。1997 年，T. Kobayashi 等用改进的助熔剂法生长出了最大尺寸为 43×42×40 mm^3 的 PZNT 单晶，1998 年，该研究小组用 Solution Bridgman 法生长出了 ϕ30 mm×20 mm 的 PZNT 单晶。压电材料从传统陶瓷到弛豫铁电单晶的变化，是国际铁电界的重大突破。1997 年 3 月，《Science》对这一突破作了系统的报道：$(1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-xPbTiO_3$（简称 PMNT 或 PMN－PT、$(1-x)Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-xPbTiO_3$（简称 PZNT 或 PZN－PT 弛豫铁电单晶的压电性能远远高于 PZT 系压电陶瓷，压电常量 d_{33} 达 2 500 pC/N，机电耦合系数 k_{33} 达 93%～95%，电致伸缩应变最大达 1.7%。为了得到高性能、实用化的压电单晶材料，美国、日本等国科技界、工业界投入了巨额资金进行相关的基础研究和开发，以期得到满足超声换能器应用要求的压电单晶材料。

1996 年以来，中国科学院上海硅酸盐研究所在国际上首次采用改进的布里奇曼法（坩埚下降法）直接采用从熔体法中进行 PMNT 单晶生长，现在所生长 PMNT 单晶尺寸已达到 ϕ55×80 mm，晶片尺寸达到 35 mm×35 mm×2 mm，基本满足了 B 超探头、声纳等高性能压电超声换能器的尺寸要求；晶体的性能良好，机电耦合系数 $k_{33}\approx 94\%$，$k_t\approx 62\%$，压电系数 d_{33} 为 2 400 pC/N，介电常数 $\varepsilon'\approx 5\,000$，介电损耗 $\tan\delta<0.6\%$。该方法由于成本较低，重复性好，产业化前景高而倍受瞩目。

表 6.5-3 列出了一些弛豫铁电体的 MPB 组成和居里温度，下面主要讨论 PMNT 和 PZNT 这两种晶体。

表 6.5-3 一些重要的弛豫铁电体居里温度和 MPB 组成

铁电体	MPB 组成	居里温度 /℃
$Pb[(Yb_{1/2}Nb_{1/2})_{1-x}Ti_x]O_{3}$	PYbNT 50/50	360
$Pb[(In_{1/2}Nb_{1/2})_{1-x}Ti_x]O_3$	PInNT63/37	320
$Pb[(Sc_{1/2}Nb_{1/2})_{1-x}Ti_x]O_3$	PSNT58/42	260

续表 6.5-3

铁电体	MPB 组成	居里温度 /℃
$Pb[(Ga_{1/2}Nb_{1/2})_{1-x}Ti_x]O_3$	PGaNT50/50	—
$Pb[(Sc_{1/2}Ta_{1/2})_{1-x}Ti_x]O_3$	PStt55/45	205
$Pb[(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{1-x}Ti_x]O_3$	PMNT68/32	155
$Pb[(Sc_{1/2}Nb_{1/2})_{1-x-y}(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_yTi_x]O_3$	PSMNT29/34/37	205
$Pb[(Sc_{1/2}Nb_{1/2})_{1-x-y}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_yTi_x]O_3$	PSZNT31/40/29	222
$Pb[(Sc_{1/2}Nb_{1/2})_{1-x-y}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_yTi_x]O_3$	PSNNT36/26/38	202

2.1.1 晶体结构与相变特征

典型的弛豫铁电体，如 PMN 和 PZN，是一类结构和性能都很特殊的铁电体，与正常的铁电体相比有一些明显的特点，图 6.5-6 示出了 PMN 和正常铁电体 $BaTiO_3$ 的介电性能的不同之处，虽然其较宽的介电峰确实是体现了一种内部结构的转变，但是这种转变并不是正常的铁电相变，在温度 T_m 以上，介电常数与温度的关系不符合居里－外斯定律而可表示为 $\varepsilon_r^{-1}\propto(T-T_m)^{\alpha}$，其中 $1<\alpha\leqslant 2$（α 为弥散性指数）；而且即使冷却到非常低的温度（如 5 K），典型的弛豫铁电体中仍然无光学各向异性和 X 射线衍射峰的分裂迹象，即宏观上不出现向极性铁电相的转化，宏观上保持了假立方顺电相的结构；但是其在 T_m 以上相当高的温度，在弛豫铁电体中就可以观测到压电性和二次谐波等效应的发生，在温度低于转变温度 T_m 以下，外加电场可以从弛豫铁电体中诱导出宏观的铁电相，最典型的表现就是低温下具有电滞回线，随温度升高，电滞回线逐渐向非线性退化，但即使在温度稍高于 T_m 时仍可以观察到电滞回线。

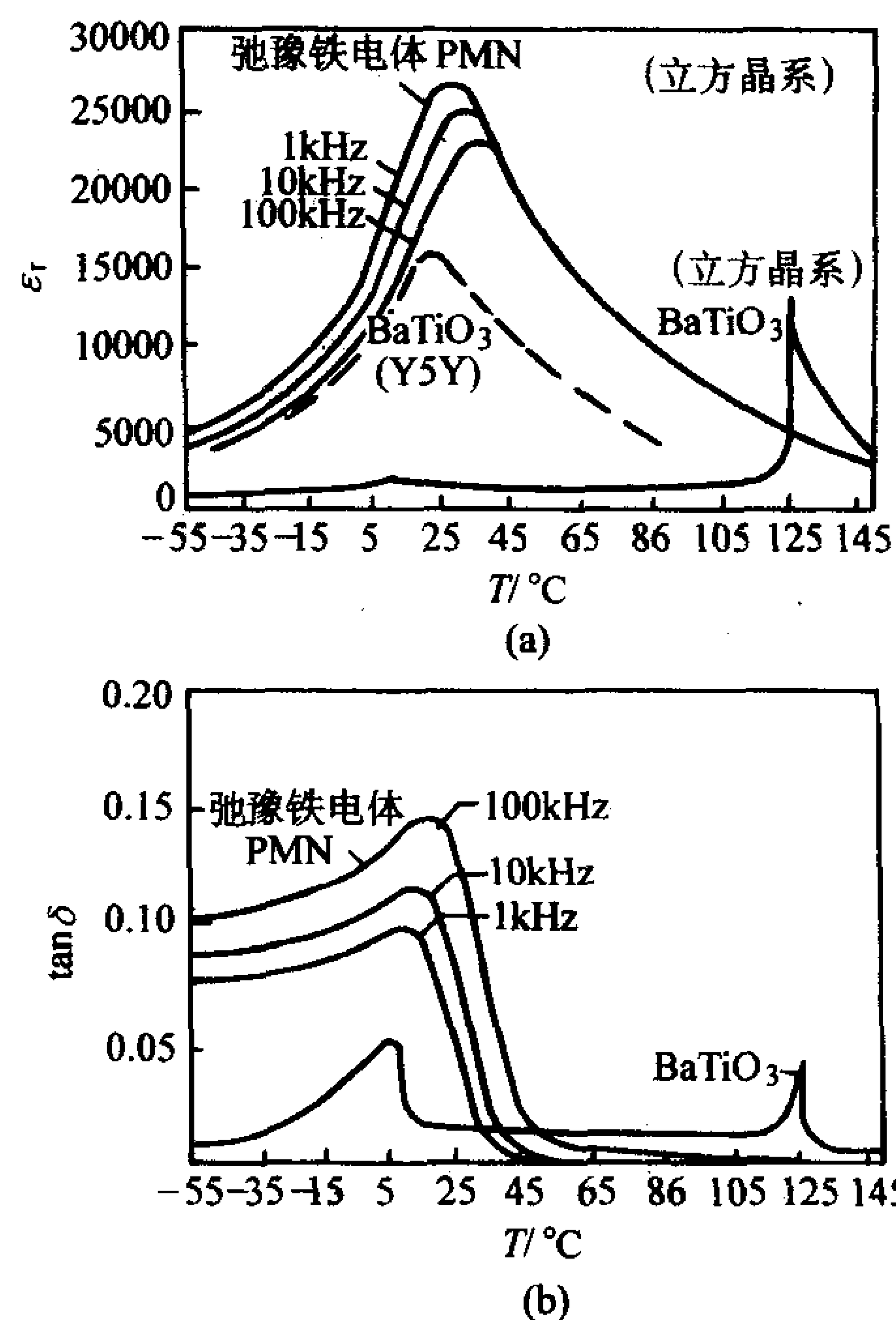


图 6.5-6 弛豫铁电体 PMN 和正常铁电体 $BaTiO_3$ 的介电性能比较

把 PMN 等弛豫铁电体和正常铁电体如 PT 进行复合得到赝二元固溶体系后，单晶的性能有很大的变化，随着 PT 含

量的增加，晶体的弛豫特征逐渐减弱，表现为介电色散逐渐减弱，介电峰宽逐渐降低，弥散指数逐渐降低，图6.5-7示出了PMN－PT单晶体系<001>方向介电性能随PT含量的增加的变化关系。

随着PT含量的增加，晶体的结构和对称性也发生了变化。比如PMN和PZN都具有铁电微畴，铁电畴的晶格对称性为3 m，随着PT含量的增加，铁电畴的尺寸逐渐增大，从纳米级到微米级，从肉眼看不见到肉眼看得见；对于PMN－PT，在PT含量为0.33时，会出现从铁电三方到四方相的变化，四方相点群为4 mm，图6.5-8示出了三方相和四方相PMN－PT单晶的铁电畴结构。

在三方和四方的准同型相界附近，研究发现会出现其他的晶相，如单斜相和正交相。准同型相界（MPB）这个概念最早是70年代Jaffe等在研究Pb（$Zr_{1-x}Ti_x$）O_3（PZT）时

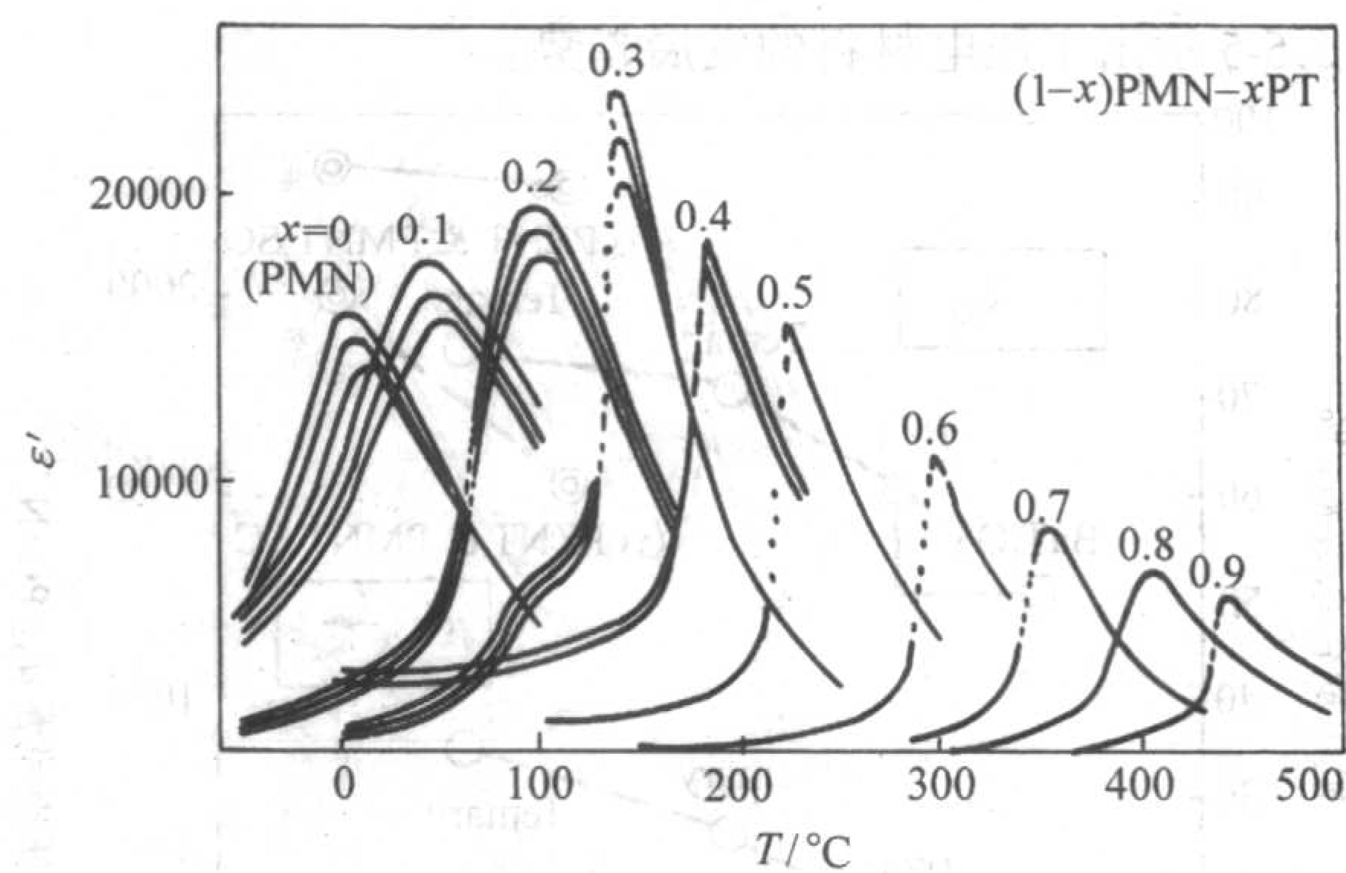
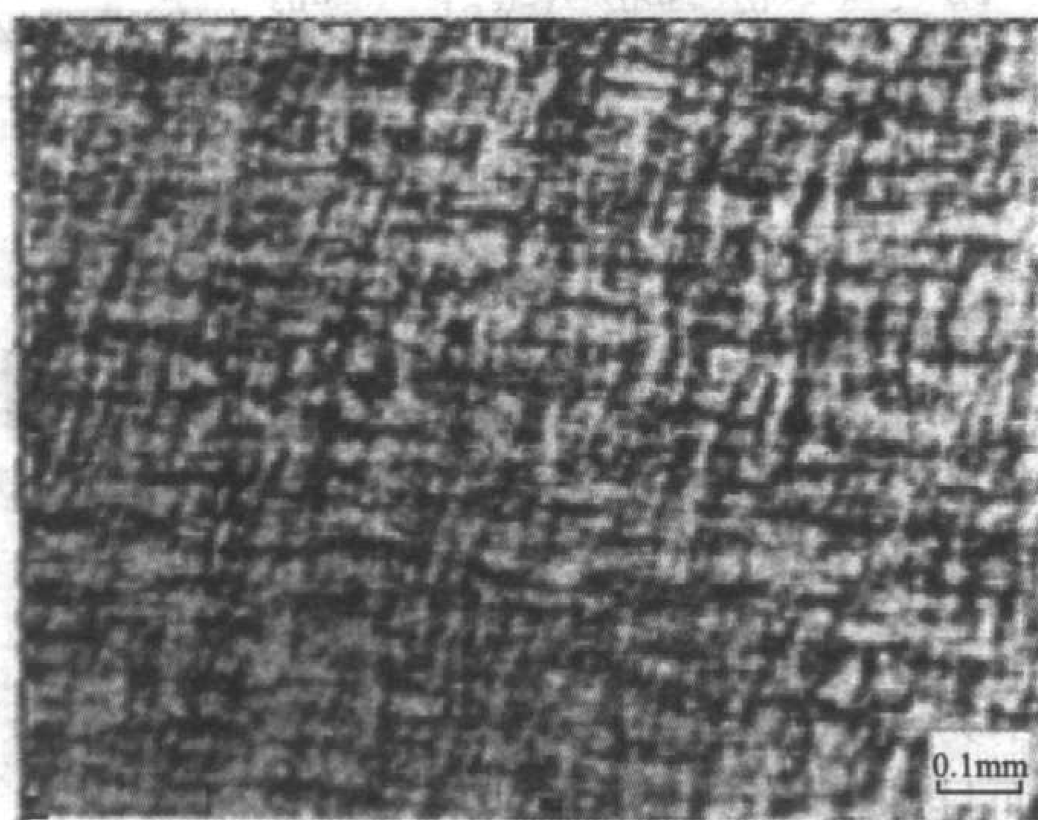
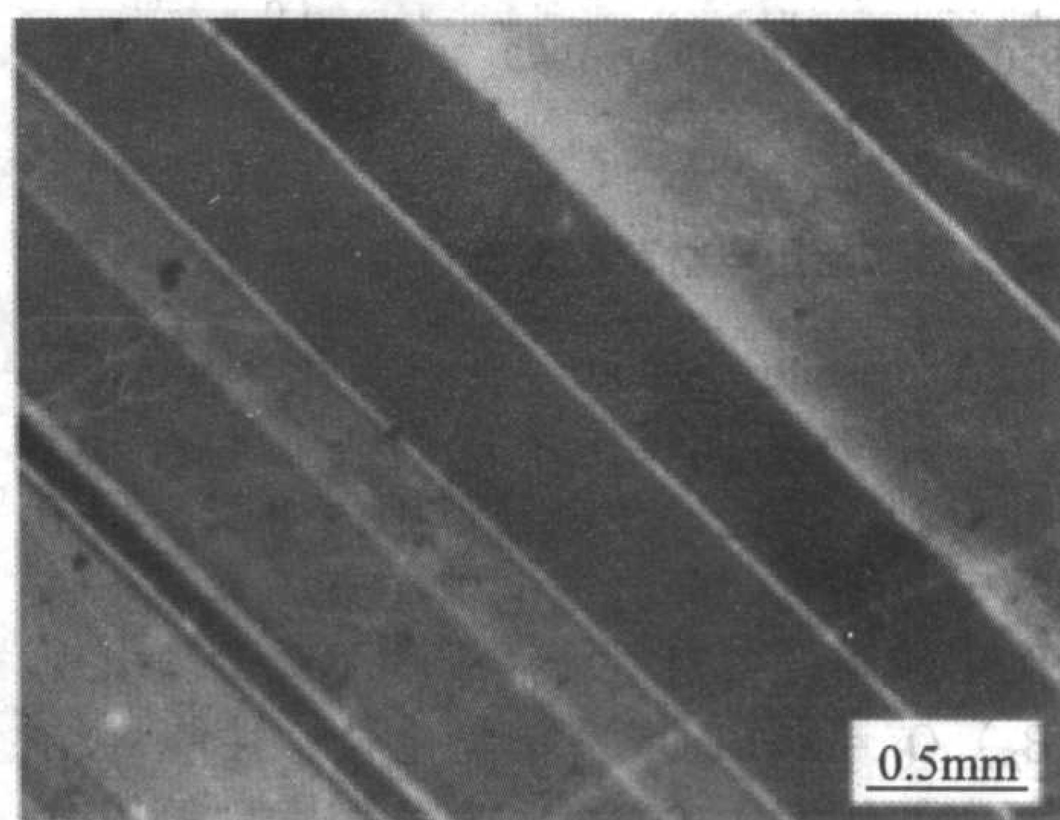


图6.5-7　PMN－PT单晶<001>方向上的介电常数与组成、频率及其温度的变化关系



(a)



(b)

图6.5-8　三方相0.76PMN－0.24PT和四方相0.65PMN－0.35PT单晶的铁电畴形态

提出的，这一材料随Ti含量的增加在室温下发生从三方到四方晶系的转变，这个转变区域（相界）很窄，在 $x=0.48$ 左右，此时，介电常数和压电活性都很高，这个相界就称为准同型相界（morphotropic phase boundary）。Vanderbilt和Cohen等用德文希尔理论将以极化序参量表达的自由能多项式展开到八次项，从唯象理论上研究了钙钛矿型铁电体准同型相界附近的相变行为，简称为VC模型，这里将引进他们对于各相的命名：顺电相为立方相C，空间群Pm3m，序参量（自发极化）$P=0$；当 P 限制于沿［001］，［111］或［011］的对称轴时，相应的铁电相为四方相T（P4mm）、三方相R（R3m）和正交相O（Amm2）；对于单斜相，P 限制于对称面内，这样有三种情况，当 P 沿［UUV］时，形成 M_C 单斜相（Pm）；当 P 沿［UUV］（u<v）时，形成 M_A 单斜相（Bm或者Cm）；当 P 沿［uuv］（u>v）时，形成 M_B 单斜相（Bm或者Cm）。当 P 不受任何对称性限制时，应变的耦合将导致三斜相（P1）的产生。实验也证实了图6.5-9示出的在PZN－PT的准同型相界附近有正交相的出现和PZT体系中的 M_A 单斜相的出现。

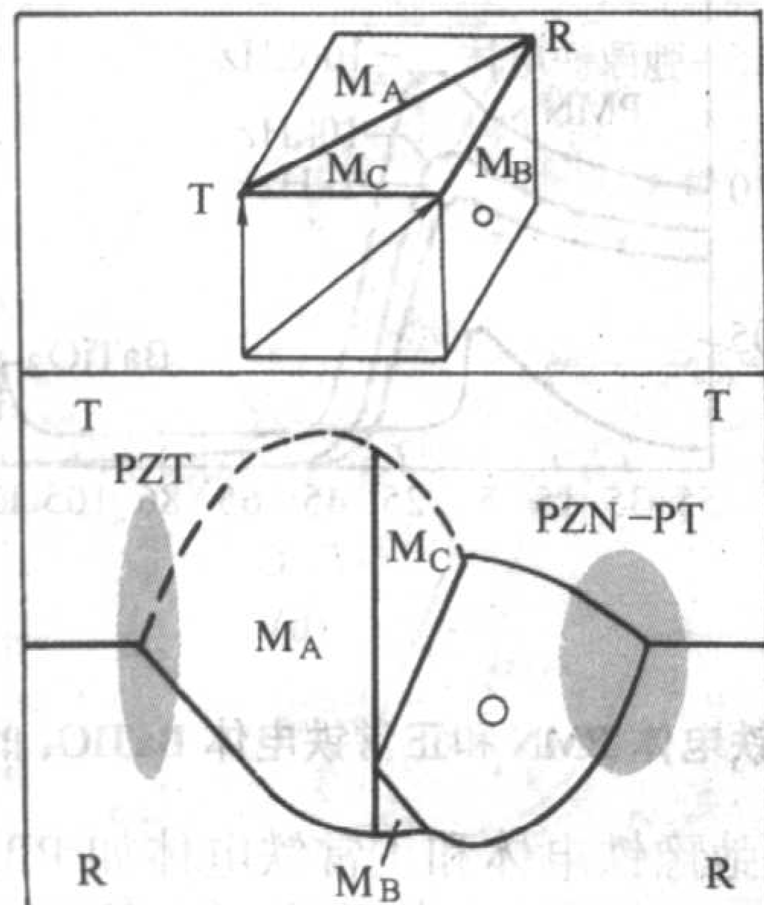


图6.5-9　PZT和PZN－PT体系的普适相图

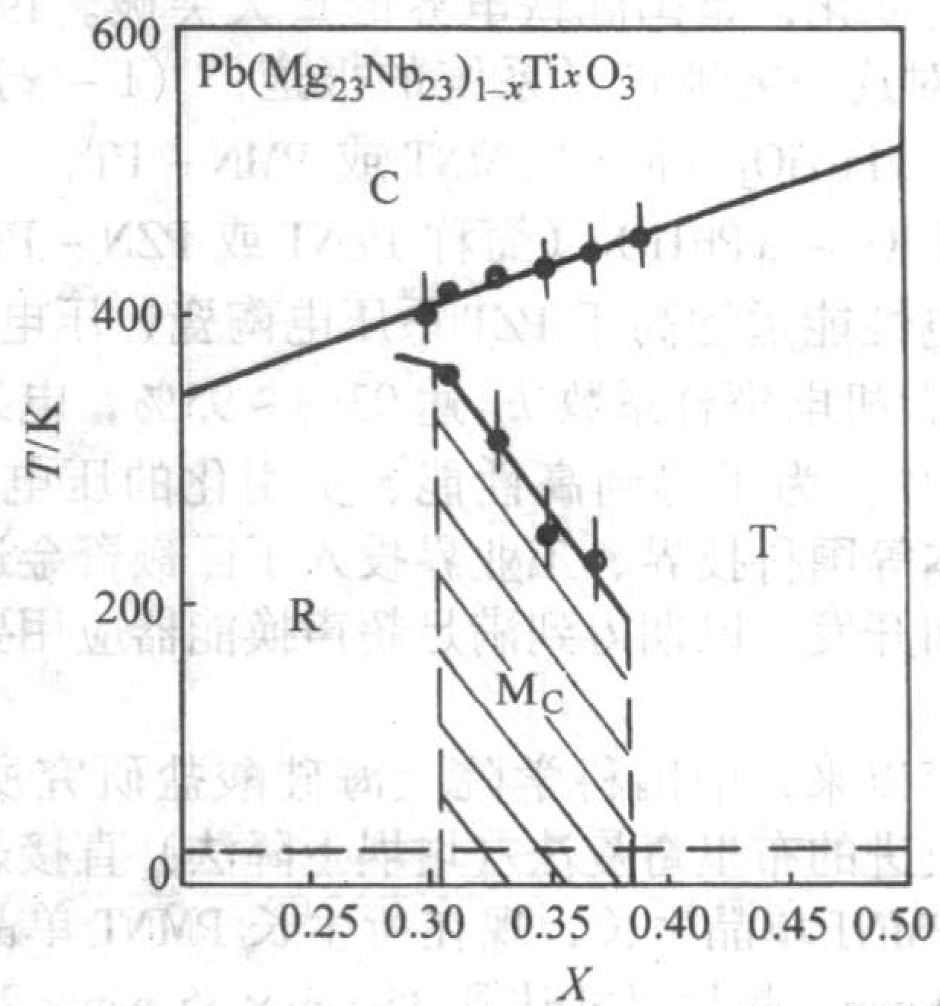


图6.5-10　Noheda等给出的PMN－PT体系相图

PMN－PT体系的相结构较为复杂，三种单斜相和正交相都有发现的报道，这里仅示出Noheda等的研究结果，他们认为准同型相界存在正交相 M_C，甚至和正交相的共存，图6.5-10示出了他们给出的相图，各相的晶格常数数据示于表6.5-4和表6.5-5。

表6.5-4　Noheda等人给出的不同组成PMN－PT体系300 K下的晶格常数数据：f 代表该相占总相的体积百分比

x/%	S	f/%	a/Å	b/Å	c/Å	$\alpha(=\gamma)$/(°)	β/(°)
30	R	100	4.017	4.017	4.017	89.89	89.89
31	R	30	4.017	4.017	4.017	89.89	89.89

续表 6.5-4

x/%	S	f/%	a/Å	b/Å	c/Å	$\alpha(=\gamma)$/(°)	β/ (°)
31	M	70	4.018	4.007	4.026	90	90.15
33	M	75	4.019	4.006	4.032	90	90.19
33	T	25	4.005	4.005	4.046	90	90
35	M + O	35	4.018	4.000	4.035	90	90.12
35	T	65	4.000	4.000	4.044	90	90
37	T	80	3.998	3.998	4.049	90	90
39	T	100	3.994	3.994	4.047	90	90

2.1.2　缺陷与性能

PMN－PT 单晶与 PZN－PT 单晶的压电性能比传统的 PZT 压电陶瓷有了巨大的提高，其性能与现在的 PZT 压电陶瓷的性能对比示于表 6.5-6。

表 6.5-5　Noheda 等人给出的不同组成 PMN－PT 体系 20 K 下的晶格常数数据：f 代表该相占总相的体积百分比

x/%	S	f/%	a/Å	b/Å	c/Å	$\alpha(=\gamma)$/(°)	β/ (°)
30	R	100	4.015	4.015	4.015	89.82	89.82
31	R	30	4.020	4.020	4.020	89.85	89.85
31	M	70	4.023	3.997	4.032	90	90.32
33	M	75	4.018	3.995	4.039	90	90.32
33	T	25	3.994	3.994	4.062	90	90
35	M	40	4.011	3.990	4.049	90	90.34
35	O	35	4.030	3.990	4.030	90	90.34
35	T	25	3.988	3.988	4.067	90	90
37	M	55	4.015	3.985	4.039	90	90.28
37	T	45	3.989	3.989	4.062	90	90
39	T	100	3.994	3.994	4.047	90	90

表 6.5-6　PZN－PT 单晶和 PMN－PT 单晶与常用的 PZT 压电陶瓷性能与应用比较

项目	Ⅱ型 PZT 陶瓷	Ⅲ型 PZT 陶瓷	Ⅳ型 PZT 陶瓷	PZN－4.5%PT 晶体①	PMN－33%PT 晶体①
介电常数	2 050	1 000	3 900	5 000	8 000
介质损耗	0.018	0.003	0.025	0.01	0.01
居里温度/℃	340	300	210	155	166
耦合系数（k_{33}）	0.73	0.64	0.79	0.92	0.94
压电系数 d_{33}/PC·N^{-1}	400	225	690	2 200	2 200
弹性模量/MPa	59	74	49	8	14
机械品质因数（Q_m）	77	800	46	40	50
应用	加速表 激励器 流量表 漏水检查器	声纳显示仪 清扫机 治疗仪 超声检测仪	医用映象仪 变频器 激励器 漏水检查器	医用映象仪 激励器 声纳仪 加速表	医用映象仪 激励器 声纳仪 加速表

① <001> 定向晶体。

PMN－PT 和 PZN－PT 单晶的压电性能对晶体学取向有很强的依赖性，它们长度伸缩和厚度伸缩模式的压电性能在准同型相界沿 <001> 方向极化后最优；而横向长度伸缩模式性能和厚度切变压电性能在不同切型下的比较分别示于表 6.5-7 和表 6.5-8。不同组成下 PZN－PT 单晶的压电性能变化示于图 6.5-11。由于准同型相界附近存在温度诱导的相变，所以温度对压电性能的影响也很大，图 6.5-12 示出了 PMN－PT单晶机电耦合系数的温度依赖性。

表 6.5-7　横向长度伸缩模式 0.7PMN－0.3PT 单晶（银电极）压电性能的切型依赖性

测试号	尺寸/mm	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	k_{31}	d_{31} /pC·N^{-1}	N_{31} /Hz·m	S_{11}^E 10^{-12}m^2·N^{-1}	d''_{33} /pC·N^{-1}	$\varepsilon_{11}^T/\varepsilon_0$	k_{15}	d_{15} /pC·N^{-1}
1	12.7 $[100]^L\times7.4\ [0\bar{1}1]^W\times\ [011]^T$	6 235	95.4%	－2 517	518	126.2	1 611	1 980	36.0%	157
2	14 $[010]^L\times2\ [100]^W\times0.7\ [001]^T$	4 794	89.5%	－1 395	734	57.3	1 281	10 573	81.5%	1 573
3	10 $[011]^L\times2\ [0\bar{1}1]^W\times0.7\ [100]^T$	5 331	76.2%	－799	1 240	23.3	1 186	8 216	84.5%	1 631
4	14 $[0\bar{1}1]^L\times2\ [100]^W\times0.7\ [011]^T$	5 301	77.4%	－711	950	18.0	950	8 296	52.7%	684
5	13 $[11\bar{2}]^L\times2\ [111]^W\times0.6\ [1\bar{1}0]\ T$	2 955	67.5%	－628	966	33.1	638	7 651	84.5%	1 829
6	15.5 $[111]^L\times2\ [112]^W\times0.7\ [110]^T$	3 417	57.4%	－479	1 159	23	717	13 110	93.4%	3 689
7	12.6 $[1\bar{1}0]^L\times2\ [111]^W\times0.6\ [11\bar{2}]^L$	1 155	53.1%	－163	1 827	9.4	270	…	…	…
8	13 $[111]^L\times2\ [1\bar{1}0]^W\times0.6\ [11\bar{2}]^T$	1 277	51.7%	－149	2 055	7.3	285	12 328	81.6%	1 891
9	13 $[1\bar{1}0]^L\times2\ [11\bar{2}]^W\times0.6\ [111]^T$	593	14%	－35	1 620	11.8	83	6 498	74.2%	1 101
10	12.7 $[11\bar{2}]^L\times2\ [1\bar{1}0]^W\times0.6\ [111]^T$	620	13%	－29	1 839	9.1	81	4 689	65.5%	718

表 6.5-8 剪切模式 0.69PMN－0.31PT 单晶（炭黑电极）压电性能的切型依赖性

测试号	尺寸/mm	频率/kHz		$\varepsilon_{11}^T/\varepsilon_0$	k_{13}/%	d_{15} /10^{-12} C·N^{-1}	g_{15} /10^{-3}V·m ·N^{-1}	S_{35}^E /$10^{-12}m^2$ ·N^{-1}
		f_x（$=f_x$）	f_p（$=f_n$）					
1	$l_{[111]}:W_{[112]}:l_{[110]}=13:6:1$	521	1 330.3	13 110	93.4	3 689	31.8	134.7
2	$l_{[112]}:W_{[111]}:l_{[110]}=13:6:1$	715.5	1247.5	7 651	84.5	1 820	27.0	69.2
3	$l_{[110]}:W_{[112]}:l_{[111]}=13:6:1$	946.5	1 338.5	6 498	74.2	1 101	19.1	38.3
4	$l_{[112]}:W_{[110]}:l_{[111]}=13:6:1$	1 076	1 366.5	4 689	65.5	718	173	29.0
5	$l_{[110]}:W_{[111]}:l_{[112]}=13:6:1$	—	—	—	—	—	—	—
6	$l_{[111]}:W_{[110]}:l_{[112]}=13:6:1$	841	1 354	12 38	81.6	1 891	17.3	49.6

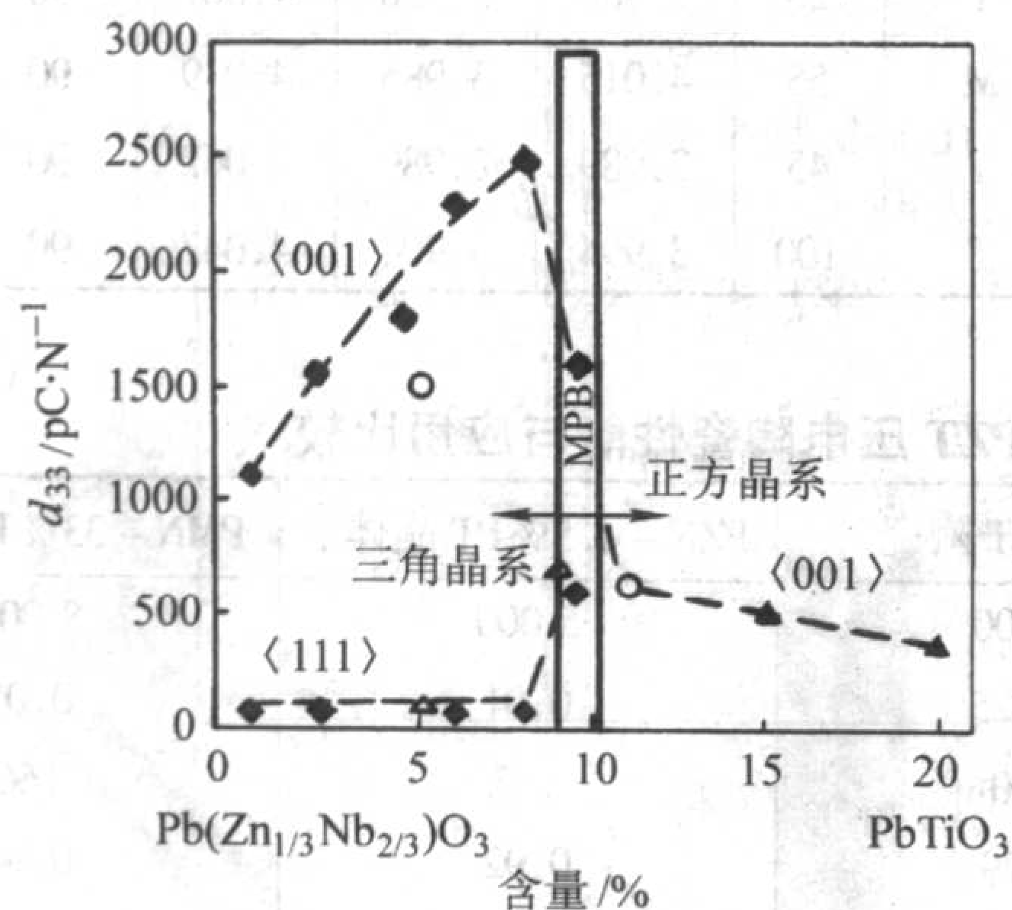


图 6.5-11 PZN－PT 单晶性能的组成依赖性

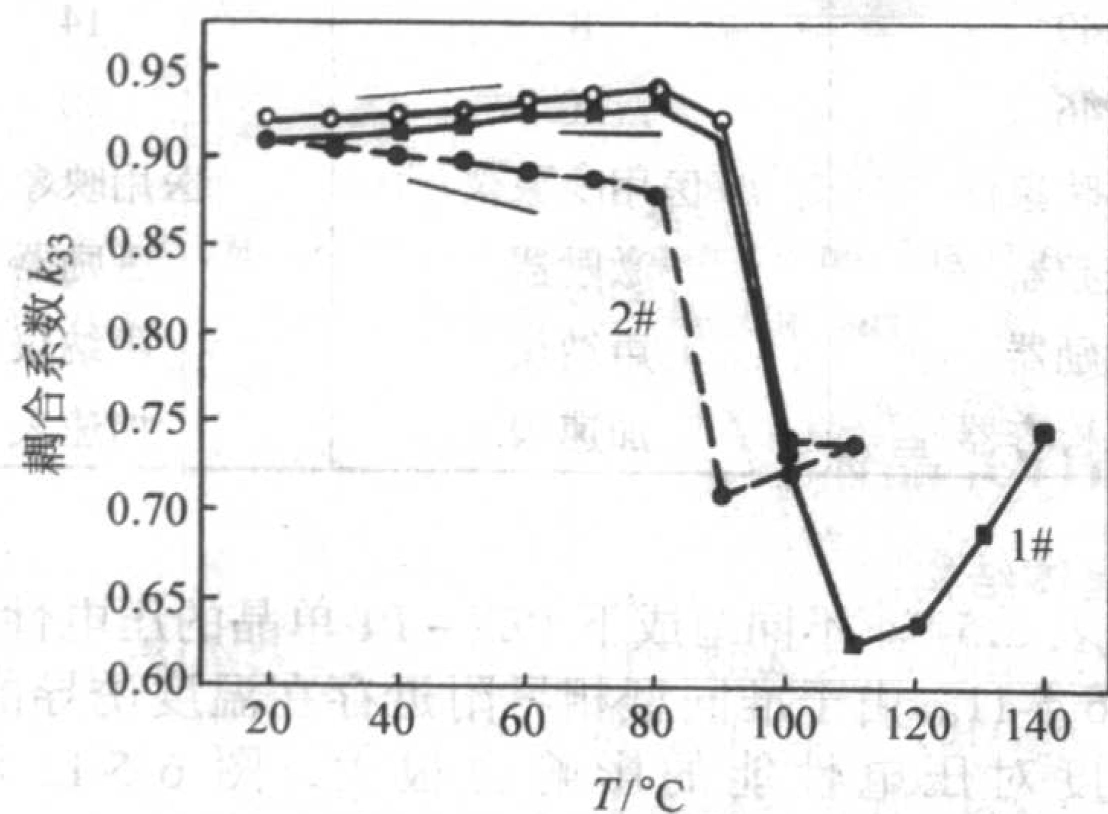


图 6.5-12 0.7PMN－0.3PT 单晶＜001＞方向极化后机电耦合系数的温度依赖性

PMN－PT 和 PZN－PT 体系单晶的优异压电性能的原因有很多种解释，比如工程畴结构理论和极化偏转理论等，和弛豫铁电体中的弛豫态、局域无规场以及有序－无序度等都有关系，这里不作详细介绍了。

2.1.3 晶体的制备

能够实现批量的生长 PMN－PT 单晶的方法主要是改进的 Bridgman 法（坩埚下降法）示于图 6.5-13。直接采用从纯度大于 99.99% 的 PbO、MgO、Nb_2O_5、TiO_2 原料，密封于铂坩埚中，加热至高于熔点温度，化料，接种，下降生长，降温并退火，最终取出生长的晶体进行定向、切割成所需尺寸和切形的压电元件。

对于 PZN－PT 单晶，可以采用如图 6.5-13 所示的技术，采用添加助熔剂如 PbO 的方法进行生长，也可采用其他单晶生长设备，控制好单晶的降温方式，生长出所需要的 PZN－PT 单晶。由于助熔剂法本身的限制，很难批量化的生长出优质的大尺寸 PZN－PT 单晶；但是不加助熔剂，很容易引起高温 PZN－PT 晶体的分解和向焦绿石相的转化（PZN－PT 单晶的高温稳定性不如 PMN－PT 好）。方必军等在采用改进的 Bridgman 生长炉用助熔剂法生长出 PZN－PT 单晶后，用其作为籽晶，进行了用改进的 Bridgman 炉直接从熔体中生长 PZN－PT单晶的生长的工作，得到了纯钙钛矿结构的超过 20 mm 的 PZN－PT 单晶，压电性能与用助熔剂方法生长出的单晶的性能相当。

2.1.4 主要应用

PMN－PT 单晶与 PZN－PT 单晶的优异压电性能，使得它们在压电领域有广泛的应用价值，尤其是已经实现批量化生长的 PMN－PT 单晶。

PMN－PT 和 PZN－PT 单晶的主要压电应用领域为：

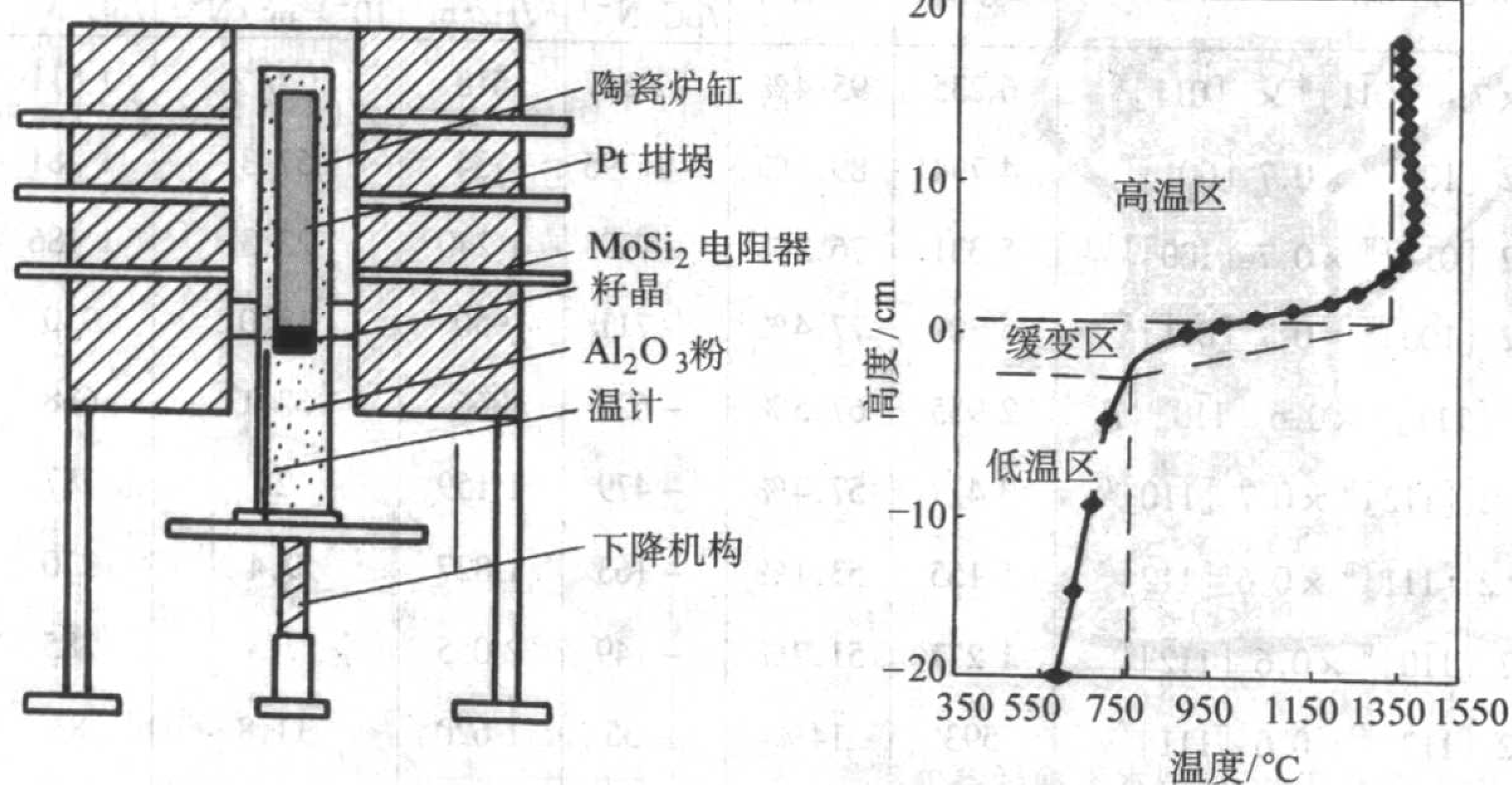


图 6.5-13 坩埚下降法生长 PMN－PT 单晶与 PZN－PT 单晶的装置示意图与温场示意图

1）医用超声换能器
① 超声成像（B超探头）；
② 超声治疗。
2）声纳换能器
① 接收型水声换能器（小信号）；
② 发射型水声换能器（大功率）。
3）压电驱动/执行器
① 大应变压电驱动器（准静态）；
② 超声马达（谐振状态）；
③ 传感器（非常大的压电响应）。

（1）医用超声换能器

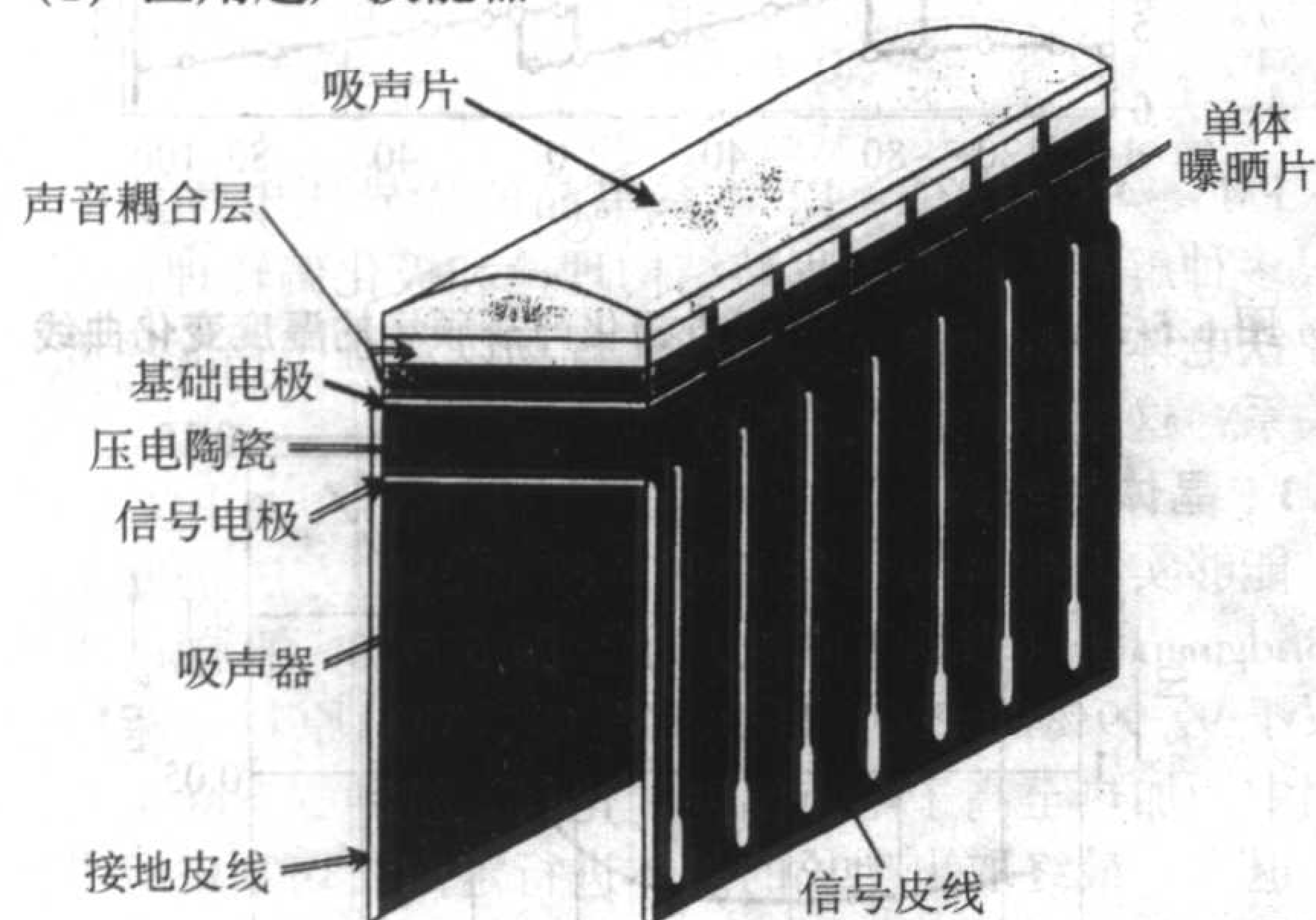


图 6.5-14 PMN－PT和PZN－PT压电单晶阵列B超探头结构示意图

图6.5-14示出了用PZN－PT和PMN－PT单晶制备的阵列医用超声换能器示意图，美国GE和日本Toshiba公司的研究结果表明，相比于用传统的PZT陶瓷制备的同种探头，PMN－PT和PZN－PT单晶制备的探头具有明显更高的灵敏度和带宽，频带宽度可以增加20%以上，表明了PMN－PT和PZN－PT压电单晶在高性能医用超声换能器上可以得到很好的应用。

（2）水声换能器

图6.5-15示出了采用PMN－PT单晶和采用PZT－8陶瓷制作的Tonpilz型水声换能器示意图，所用PMN－PT单晶的体积约为PZT－8陶瓷的30%，两个换能器的性能比较示于表6.5-9，从中可以看出，即使PMN－PT用的比PZT－8陶瓷少的多，可是声源级和电压响应以及带宽明显提高，这也确实表现出了PMN－PT单晶的超高压电性能及其在水声换能器中的重要应用价值。

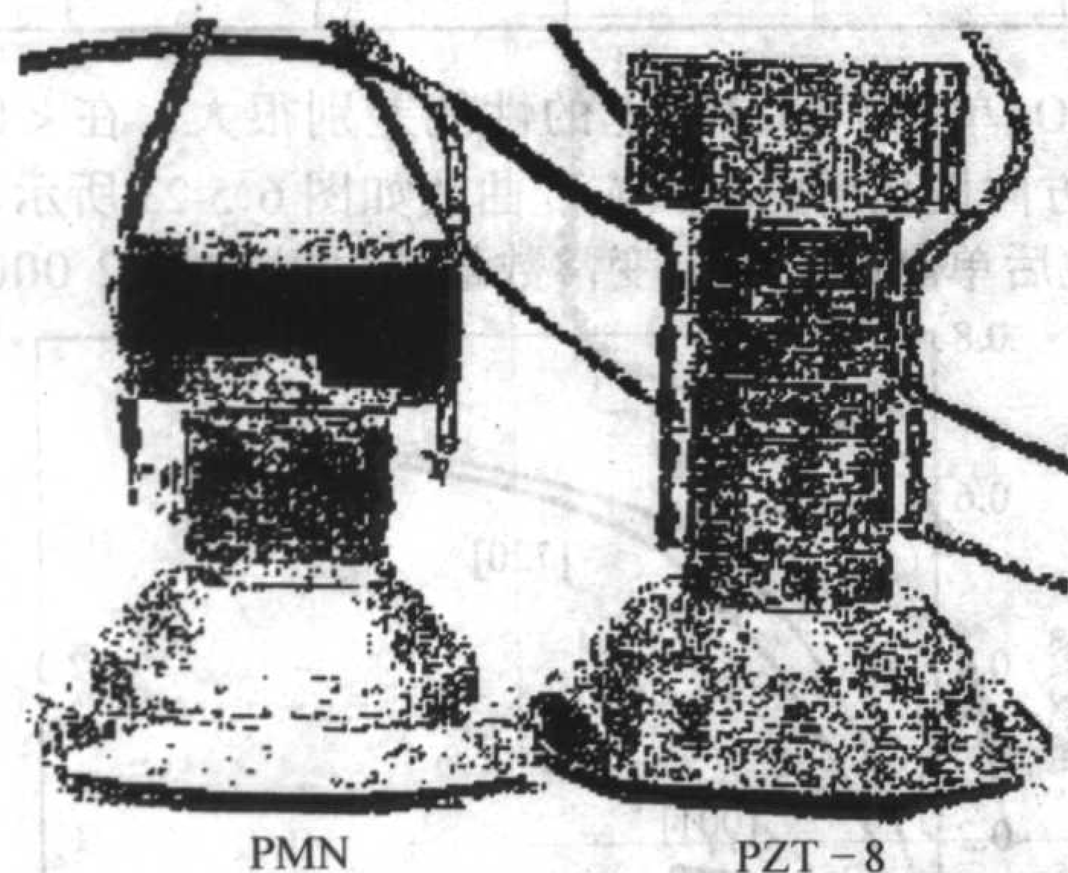


图 6.5-15 PMN－PT单晶与PZT陶瓷Tonpilz型水声换能器外观图

（3）高应变驱动器

图6.5-16示出了采用PMN－PT单晶制作的叠层驱动器和超声马达驱动装置，该马达转速可达330 r/min，扭矩达

表 6.5-9 PMN－PT单晶与PZT陶瓷tonpilz型水声换能器性能比较

材料		PZT－8	PMN
TVR（f_r）/dB		142.7	146.7
MaxSL/dB		201.3	205.3
VA（Max SL）/V·A		680	990
10:1 VA/W_{acs} 带宽［不可调］	低频/kHz	13.4	13.8
	高频/kHz	24.8	53.0
	%	59.7	117
	波段的VA/W平均值	5.3	5.0

0.11 N·m，在kHz频率驱动时，可以达到1 000 W/kg的功率密度，这都表明了PMN－PT单晶可以实现的大应变以及对于器件的微、小型化起到很好的促进作用。

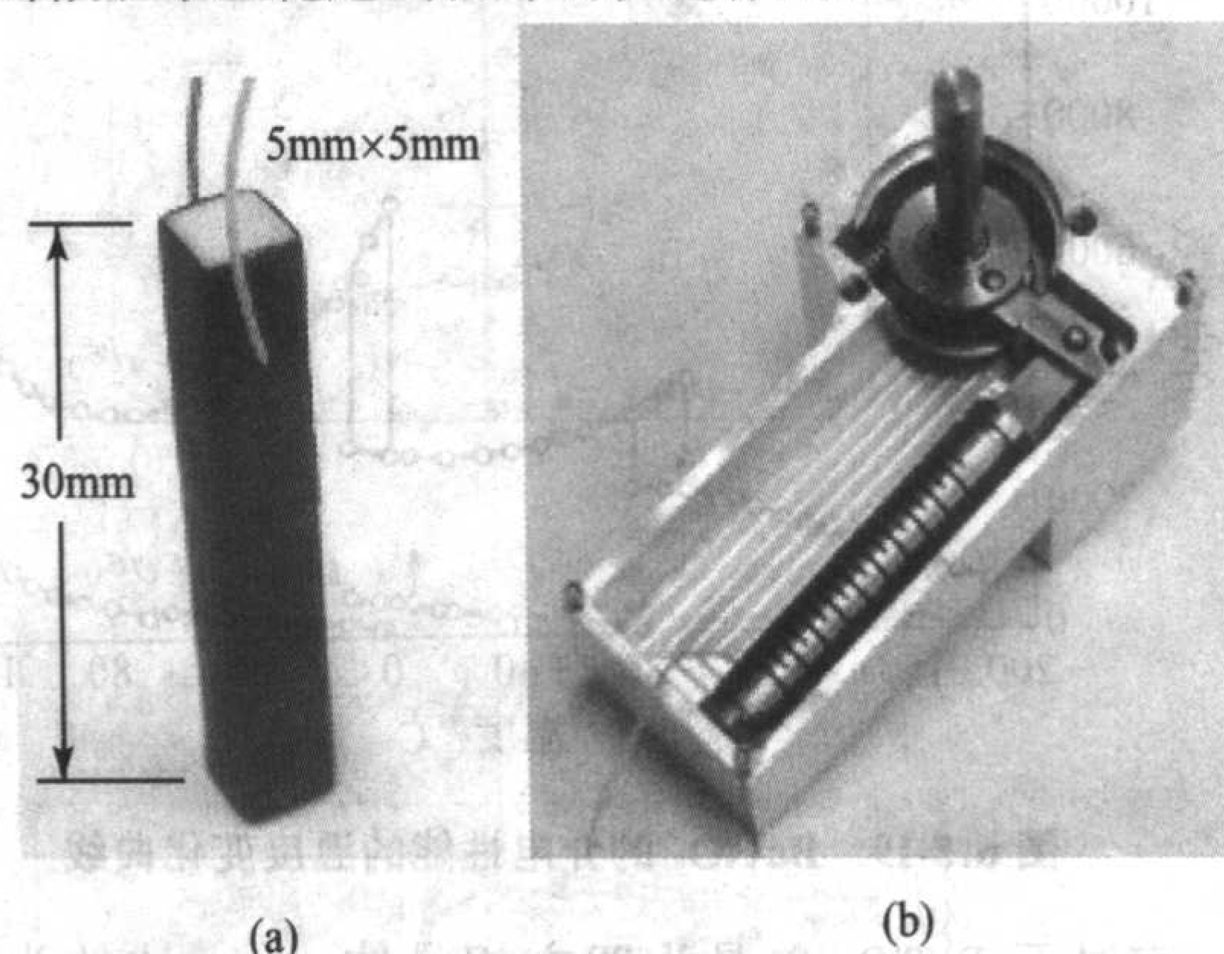


图 6.5-16 尺寸为5 mm×5 mm×30 mm的PMN－PT单晶叠层驱动器（a）和超声马达驱动器件（b）

2.2 $BaTiO_3$晶体

2.2.1 晶体结构

$BaTiO_3$是最早发现的一种钙钛矿型铁电体。钙钛矿结构的化学式是ABO_3，A、B的价态可以是$A^{2+}B^{4+}$或$A^{1+}B^{5+}$。这种结构可以用简立方晶格来描述，每个格点代表如图6.5-17所示的一个结构基元，它显然也是一个化学式单元，顶角为较大的A离子占据，体心为较小的B离子占据，六个面心则为O离子占据。这些氧离子形成氧八面体，B离子处于其中心。整个晶体可看成有氧八面体共顶点连接而成，各氧八面体之间的空隙则由A离子占据，A和B的配位数分别为12和6。正氧八面体有3个四重轴、4个三重轴和6个二重轴，如图6.5-17所示。钙钛矿型铁电体的自发极化主要来源于原型顺电相中B离子偏离八面体中心的运动。B离子偏离中心的位移通常沿这3个高对称方向之一，故自发极化

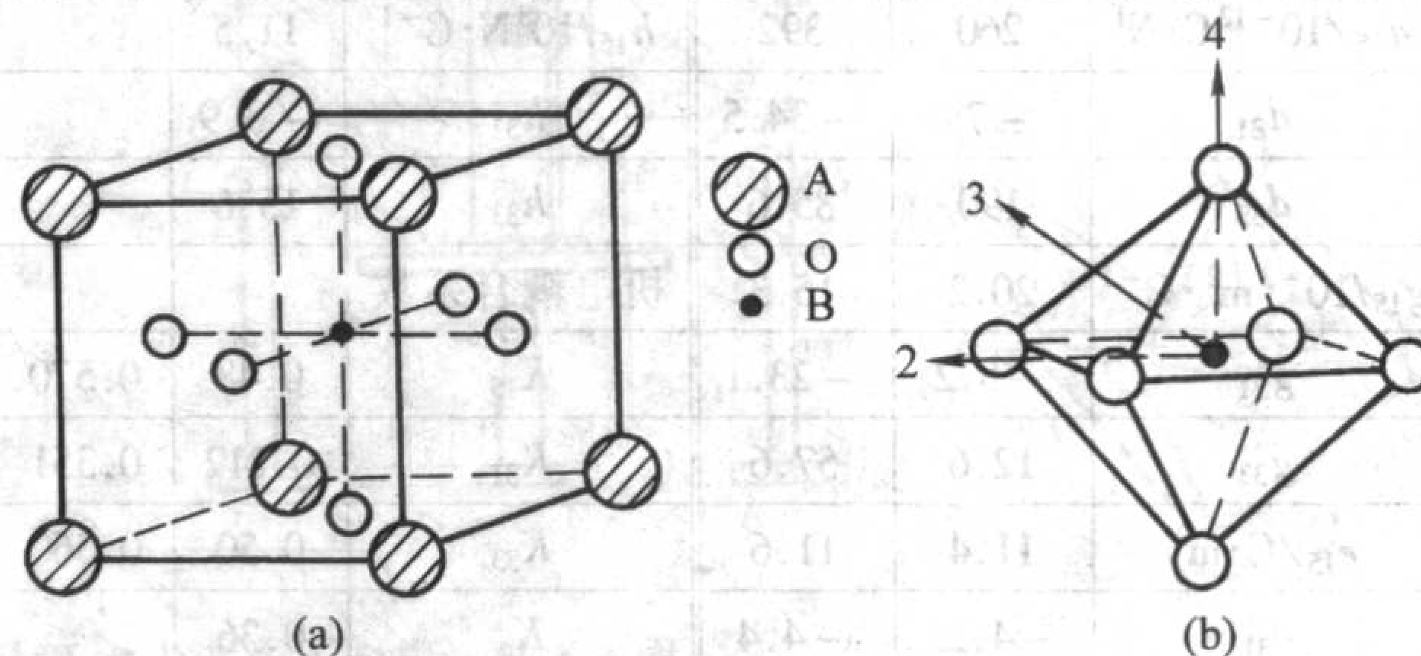


图 6.5-17 （a）钙钛矿结构的一个结构基元；（b）正氧八面体及其二、三和四重旋转对称轴

也是沿这 3 个方向之一。在 $BaTiO_3$ 晶体中，随着温度的降低，Ti 离子分别沿四重轴、二重轴和三重轴方向偏离八面体中心运动，形成了如图 6.5-18 所示的从立方顺电相到四方铁电相、正交铁电相和三方铁电相的相变过程。

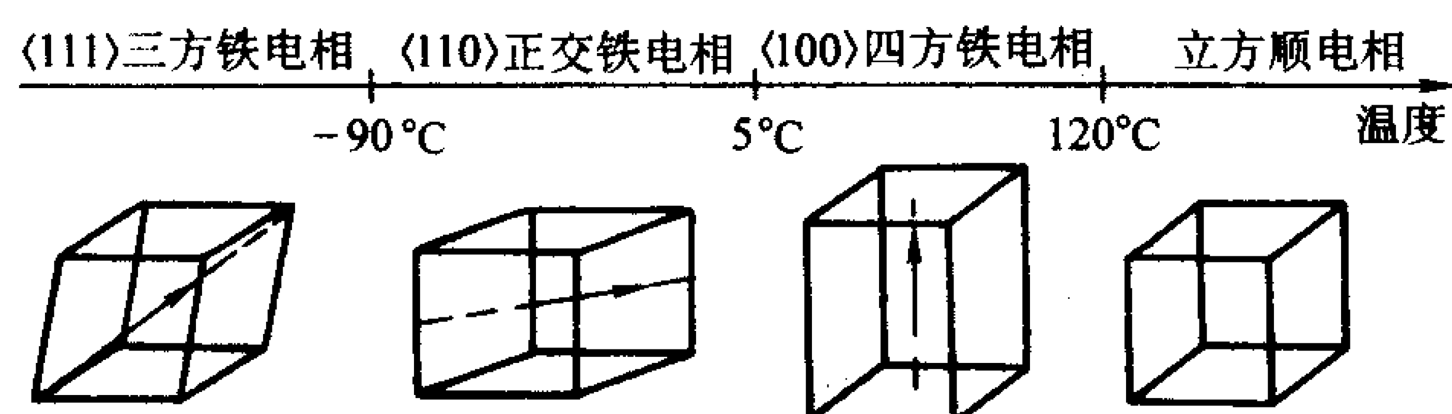


图 6.5-18 $BaTiO_3$ 的相变化示意图（箭头表示自发极化 P_S 方向）

2.2.2 晶体的缺陷与性能

$BaTiO_3$ 单晶介电性能于自发极化等性能的温度变化曲线示于图 6.5-19 和图 6.5-20，从图中可以明显的看出单晶中三方到正交、四方、立方相的相变过程。

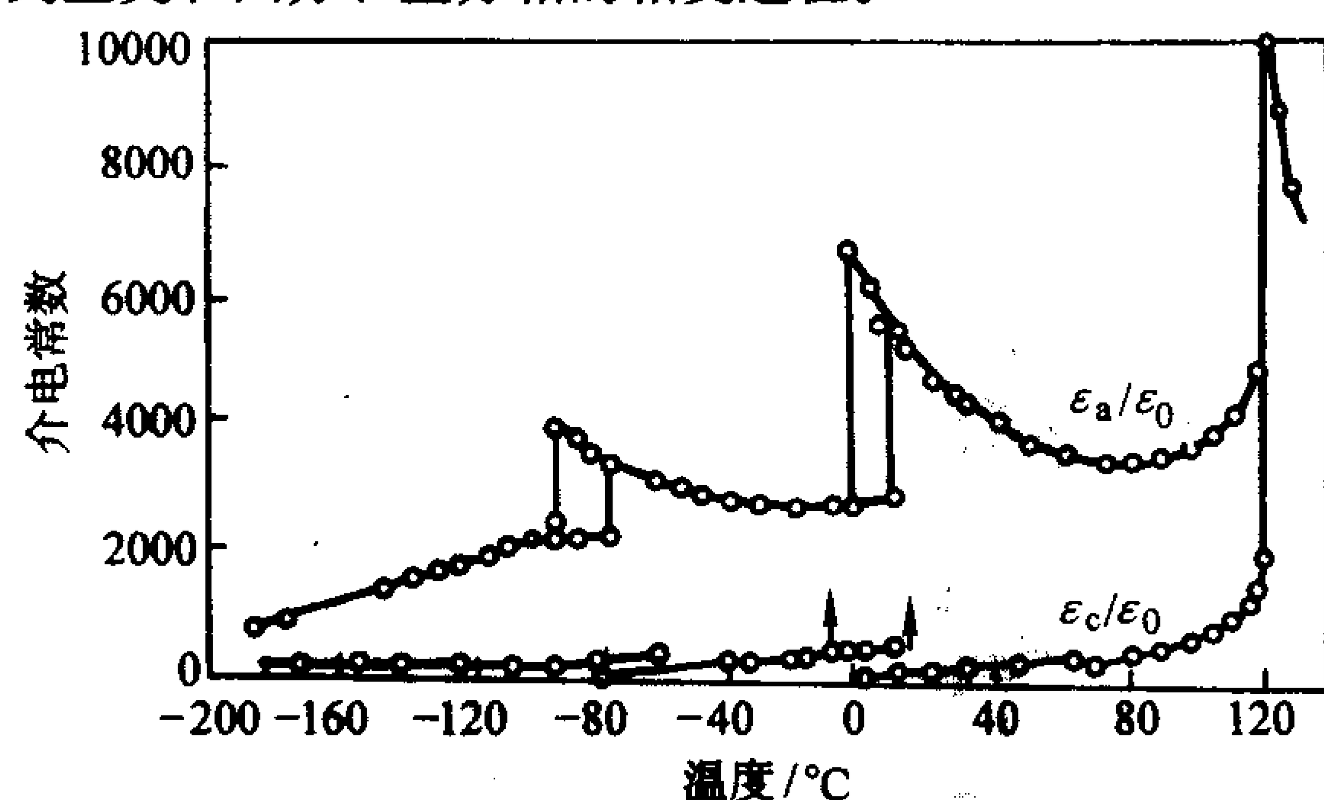


图 6.5-19 $BaTiO_3$ 的介电性能的温度变化曲线

室温下 $BaTiO_3$ 单晶为四方相晶体，c/a 比约为 1.011，其介电常数和介电损耗如图 6.5-21 所示，随着测试频率的增加，介电常数逐渐降低，介电损耗逐渐增大，这与单晶中的介电弛豫机制以及铁电畴壁的运动有关。图 6.5-22 示出了四方相 $BaTiO_3$ 单晶中的铁电畴以及 90°和 180°畴壁，电畴结构改变了单畴样品的对称性，因此也极大的影响了单晶的性能，表 6.5-10 示出了 90°片状畴和单畴情况下 $BaTiO_3$ 单晶中的性能差异，在多畴晶体的性能随着铁电畴的变动而变动，对于单畴的 $BaTiO_3$ 单晶，其压电性能与 $BaTiO_3$ 陶瓷的区别示于表 6.5-11。

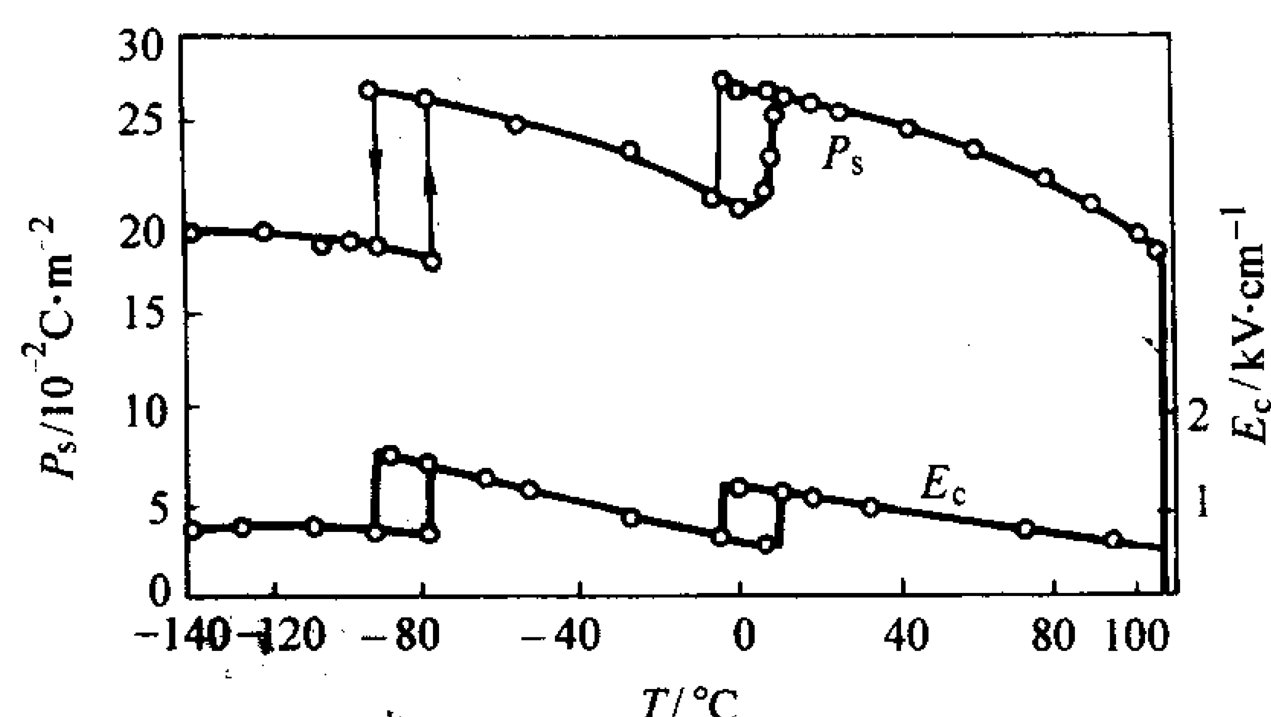


图 6.5-20 $BaTiO_3$ 单晶自发极化与矫顽场的温度变化曲线

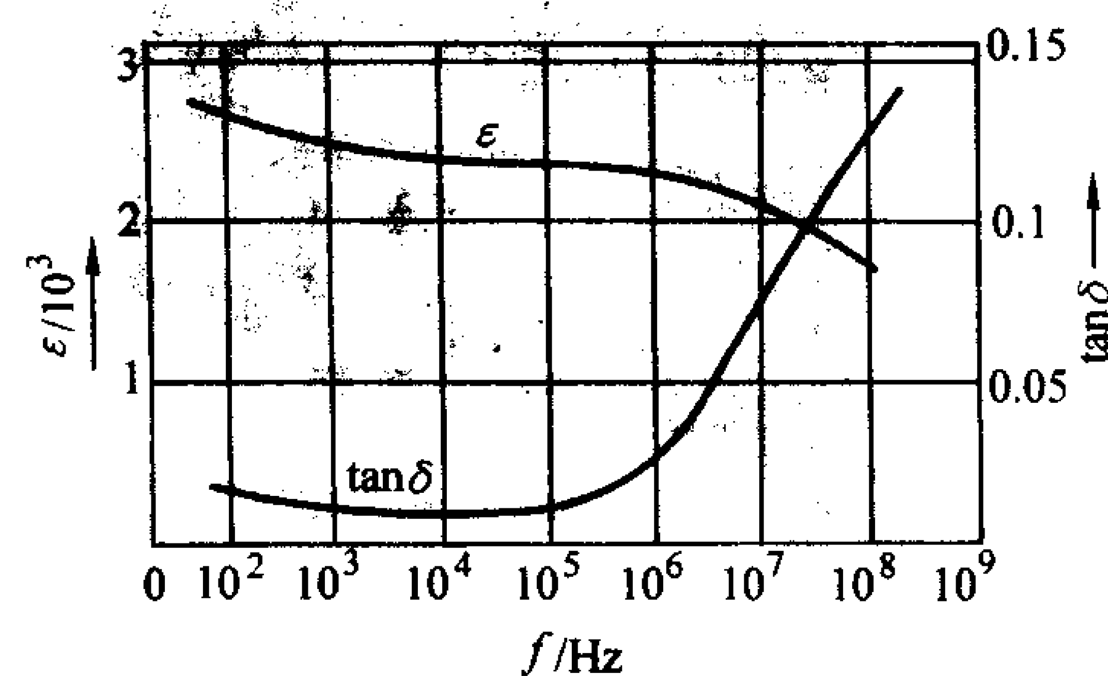


图 6.5-21 $BaTiO_3$ 单晶介电性能的频率变化曲线

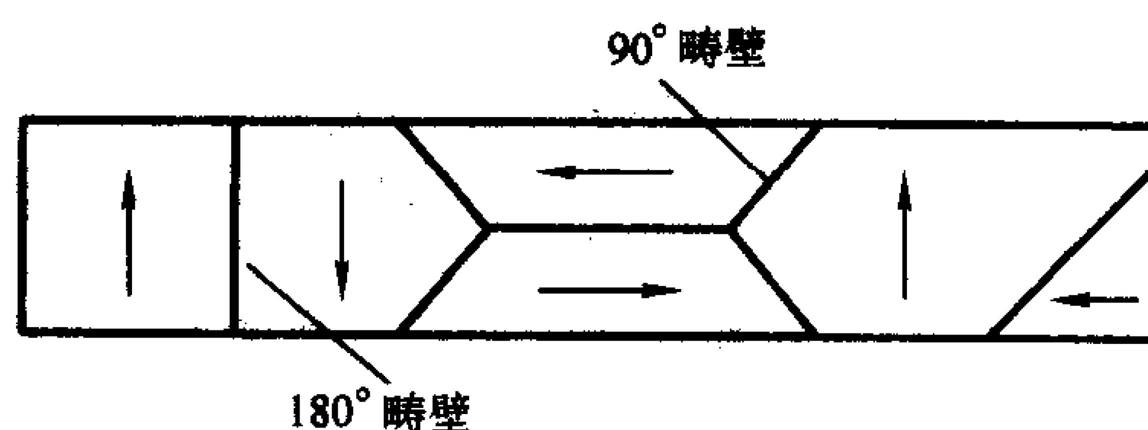


图 6.5-22 $BaTiO_3$ 的铁电畴以及 90°和 180°畴壁的示意图

表 6.5-10 $BaTiO_3$ 不同铁电畴形态下的介电与压电性能差别

铁电畴形态	$\varepsilon_{11}^X/\varepsilon_0$	$\varepsilon_{22}^X/\varepsilon_0$	$\varepsilon_{33}^X/\varepsilon_0$	$\varepsilon_{11}^X/\varepsilon_0$	$\varepsilon_{22}^X/\varepsilon_0$	$\varepsilon_{33}^X/\varepsilon_0$	d_{31}	d_{32}	d_{33}	d_{24}	d_{15}
							10^{-12}C/N				
90°片状畴	265	2 680	2 130	205	2 000	1 070	−189	−24.5	225	269	126
单畴	4 100	4 100	160	2 000	2 000	105	−34.7	−34.7	85.7	587	587

表 6.5-11 $BaTiO_3$ 的单晶与陶瓷的性能比较

参数	性能		参数	性能	
	陶瓷	单晶		陶瓷	单晶
压电系数			压电系数		
$d_{15}/10^{-12}C\cdot N^{1}$	260	392	$h_{15}/10^{8}N\cdot C^{-1}$	11.5	
d_{31}	−78	−34.5	h_{31}	−3.9	
d_{33}	190	85.6	h_{33}	15.6	
$g_{15}/10^{-3}m^2\cdot C^{-1}$	20.2	15.3	机电耦合系数		
g_{31}	−5.2	−23.1	K_{15}	0.48	0.570
g_{33}	12.6	57.6	K_{31}	0.212	0.351
$e_{15}/C\cdot m^2$	11.4	11.6	K_{33}	0.50	0.560
e_{31}	−4.25	−4.4	K_p	0.36	
e_{33}	17.5	18.6	机械品质因素 Q_M	3 000	

$BaTiO_3$ 单晶不同晶向上的性能差别很大，在 <001> 和 <720> 方向极化后的场致应变曲线如图 6.5-23 所示，[720] 方向极化后单晶的压电应变常数最高可以达到 2 000 pC/N，

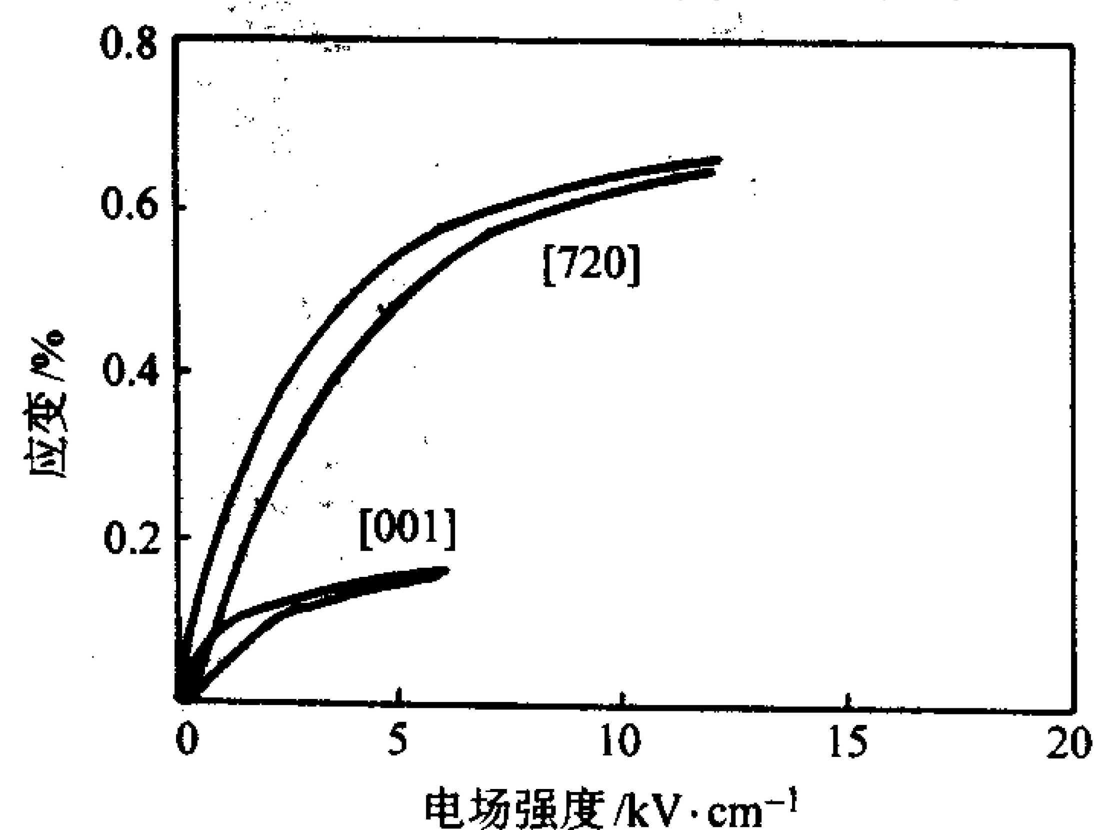


图 6.5-23 $BaTiO_3$ 单晶不同晶向上的场致应变性能

远远大于表 6.5-11 所列的［001］方向上的数值，如果方向稍微偏［720］一点，也有 600～1 000 pC/N 的数值。$BatiO_3$ 单晶中掺杂离子和不同的后处理也会产生很大的效应，掺铁 $BaTiO_3$ 单晶在 80℃退火较长时间后，室温下的场致应变性能如图 6.5-24 所示，在不到 200 V/mm 的小电场下，可以达到超过 0.7%的超大应变量。$BaTiO_3$ 单晶特定条件下的优异压电性能很可能与单晶中极性缺陷的耦合作用有关。

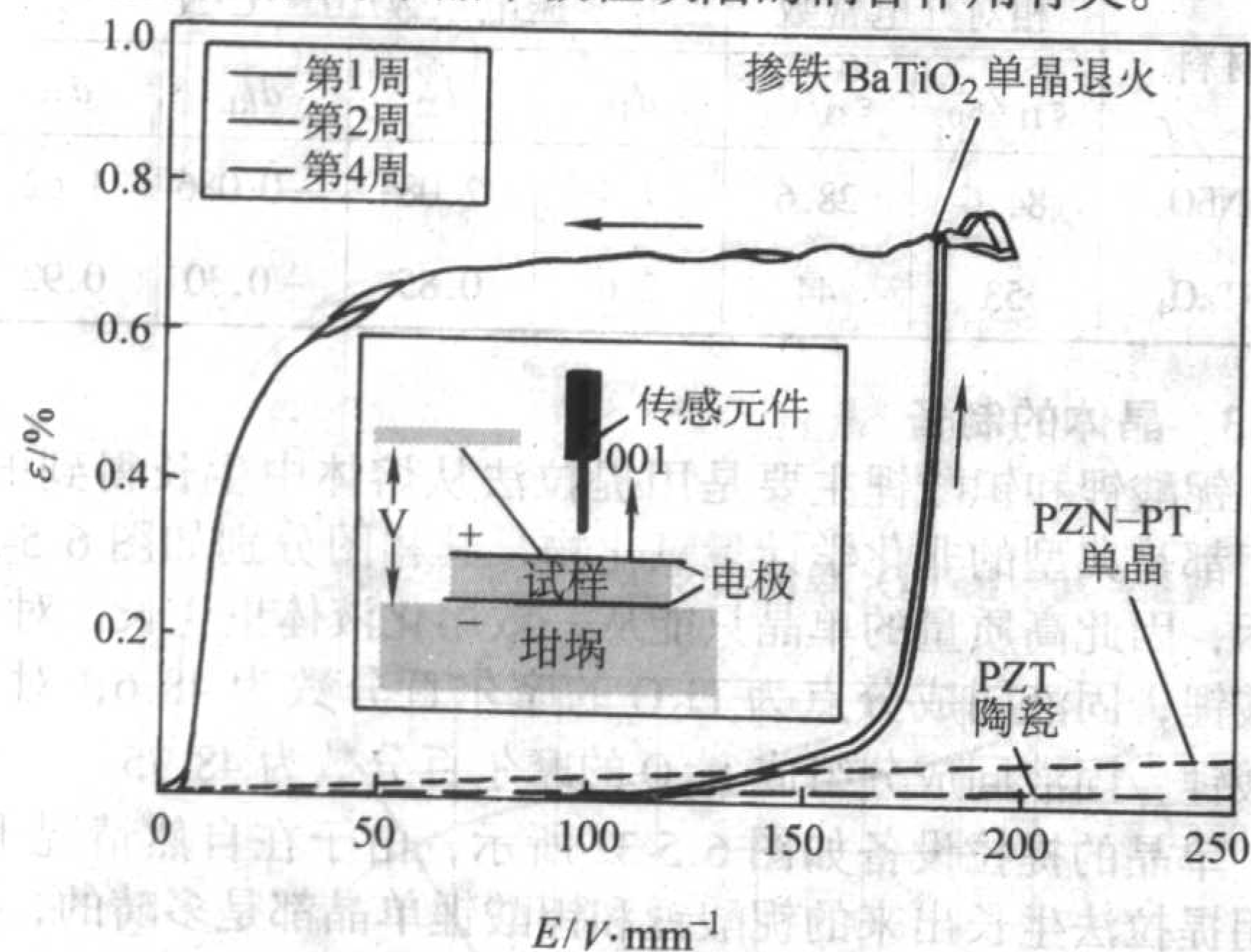


图 6.5-24 掺铁 $BaTiO_3$ 单晶退火后与 PZT 陶瓷和 PZN－PT 单晶的场致应变性能比较

2.2.3 晶体的制备

生长 $BaTiO_3$ 单晶最主要的方法是顶部籽晶高温溶液法，20 世纪 70 年代 Ling 和 Godefrog 等人采用该方法首次长出尺寸超过 10 mm 的 $BaTiO_3$ 单晶。该方法的基本生长装置如图 6.5-25 所示，生长原理如图 6.5-26 所示，采用过量的 TiO_2 作为溶剂，避免了高温溶液中其他杂质的污染问题；晶体生长的驱动力为溶液的过饱和度，而不是一般的提拉法中的熔体的过冷度，也不是以固液同成分来生长晶体，所以在生长时，随着溶液中 $BaTiO_3$ 溶质的析出，需要不断的降低温度以使溶液保持合适的过饱和度；同时由于采用了籽晶和提拉装置，可以通过外部的条件，很容易的控制晶体的生长形态和实现定向生长。

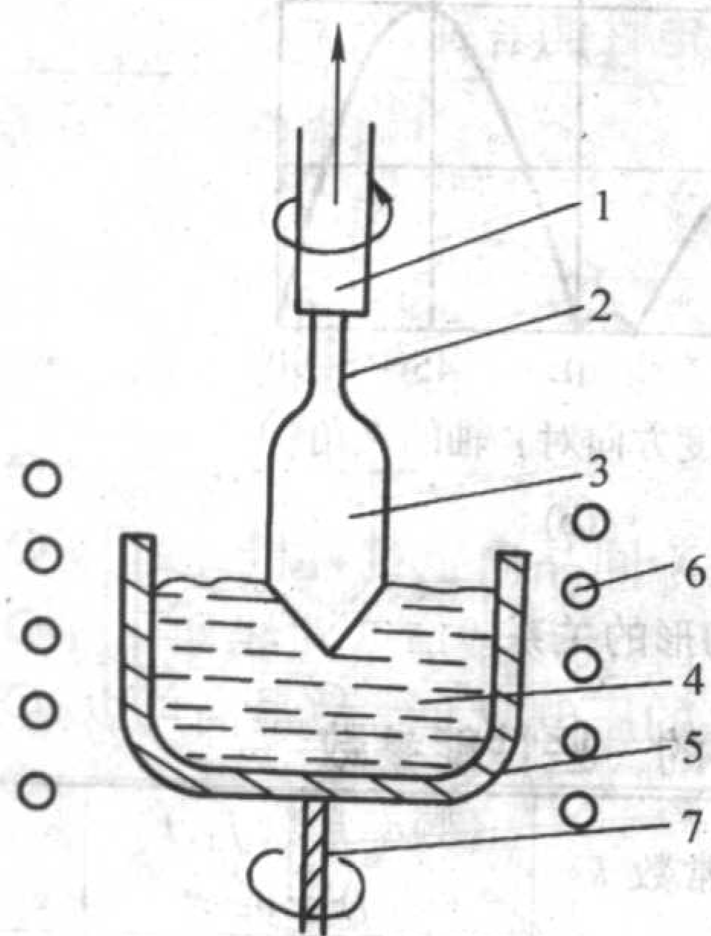


图 6.5-25 $BaTiO_3$ 单晶顶部籽晶高温溶液法（TSSG）生长装置示意图
1—籽晶杆；2—籽晶；3—晶体；4—溶液；5—坩埚；6—加热器；7—坩埚转动装置

2.2.4 晶体的主要应用

$BaTiO_3$ 单晶自从被发现以来，一直是固体物理和铁电领域的非常重要的研究对象，不论是在基础物理研究领域，还是在光折变、电光等非线性光学领域内的器件应用，都有着举足轻重的地位；其在特定条件下优异的压电性能使得其在

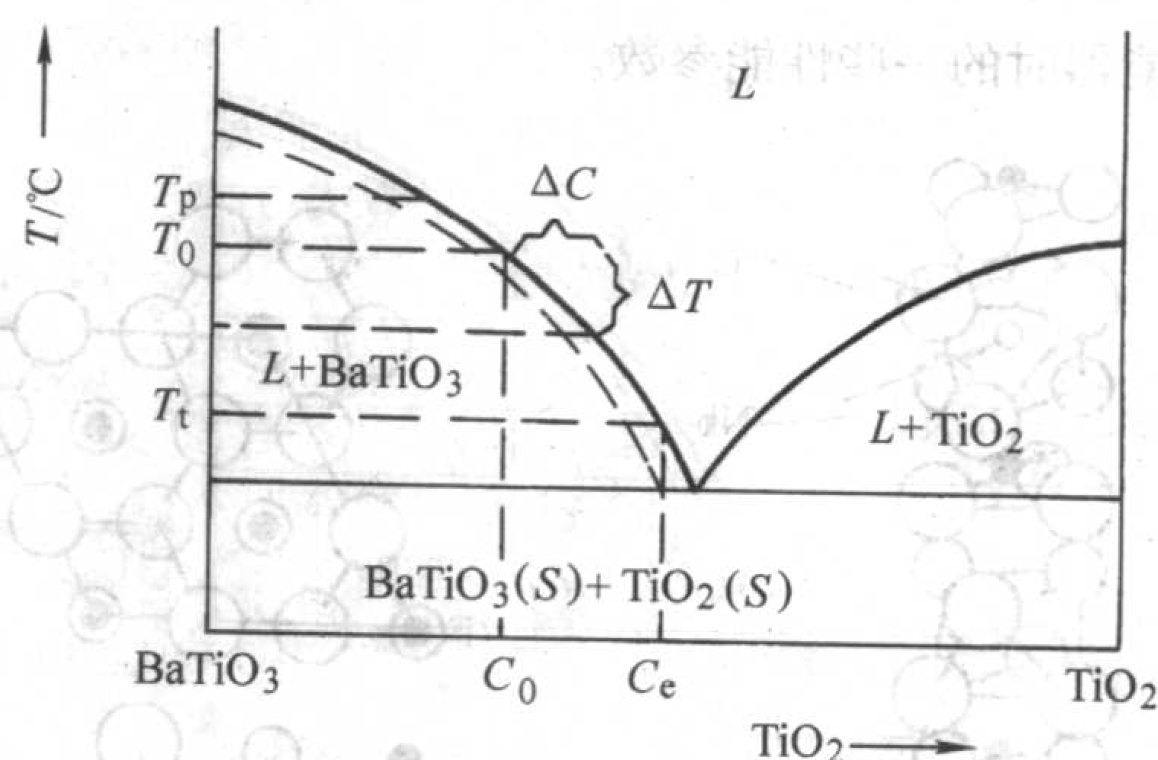


图 6.5-26 $BaTiO_3$ 单晶顶部籽晶高温溶液法（TSSG）生长原理示意图

压电领域也显示了很好的应用前景，特定晶向上大于 600 pC/N的压电性能可以与传统的含铅压电陶瓷相比较，但是却满足了人们对于绿色无铅压电材料的要求；同时在掺杂退火后巨大的非线性应变，远远超过了常用的含铅压电陶瓷，这使得对于该材料压电性能的研究越来越多，在大应变领域的应用也有很光明的前景。

2.3 $LiNbO_3$ 和 $LiTaO_3$ 晶体

2.3.1 晶体结构

铌酸锂 $LiNbO_3$ 和钽酸锂 $LiTaO_3$ 的结构与性能都很相似，常称为铌酸锂型结构的晶体，顺电相和铁电相的空间群为 $R\bar{3}c$ 和 $R3c$，点群为 $\bar{3}m$ 和 3m，铁电相属于三角晶系，可同时用三角晶系坐标和六角晶系坐标表示，图 6.5-27 示出了用两种晶系表示的坐标变换方法。室温下，用六角晶系表示时，对铌酸锂，$a_H = 0.514\ 83$ nm，$c_H = 1.386\ 3$ nm，对于钽酸锂 $a_H = 0.515\ 43$ nm，$c_H = 1.318\ 35$ nm；用三角晶系坐标表示时，对铌酸锂，$a = 0.549\ 44$ nm，$\alpha = 55°52'$，对钽酸锂，$a = 0.5474$ nm，$\alpha = 56°10'$。铁电晶体结构可看成由 Li 和 Nb 的氧八面体共面连接而成，只是铌酸锂和钽酸锂的氧八面体有一定的畸变，如图 6.5-28 所示，而且 Li 和 Nb 也并不位于八面体的中心位置，而是同时向上或向下沿 c_H 有一定的位移，所以在晶体中产生了偶极矩，晶体呈现出了沿三次对称轴 c_H 的自发极化和铁电性，如图 6.5-29 所示，由于自发极化只沿 $+c_H$ 或 $-c_H$ 方向，所以晶体中只存在 180°电畴。铌酸锂晶体的铁电相变温度为 1 210℃左右，是已知的相变温度最高和自发极化最大（室温下达到 0.70 C/m^2）的铁电体，钽酸锂晶体的铁电相变温度稍低，为 665℃左右。

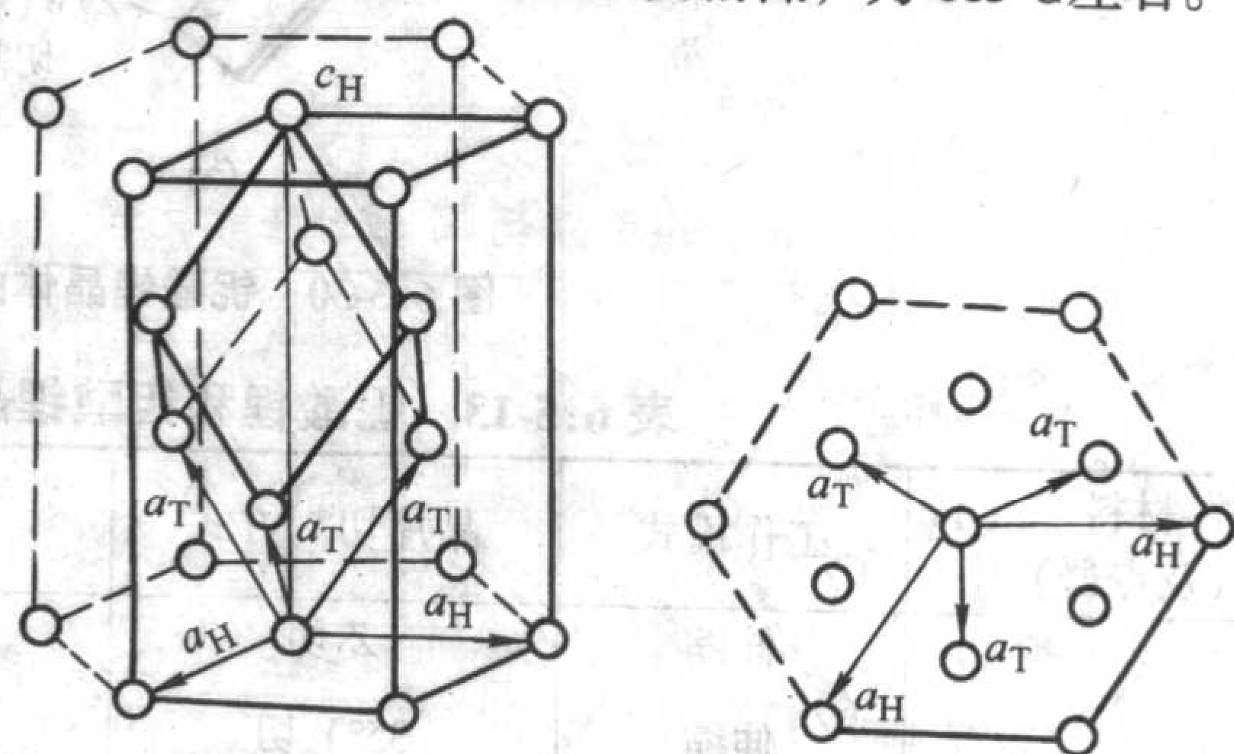


图 6.5-27 按三角晶系和六角晶系选取矢轴方法的比较（H表示六角晶系，T表示三角晶系）

2.3.2 晶体的缺陷与性能

室温下，铌酸锂和钽酸锂晶体都是 3m 点群，其部分物理常数示于表 6.5-12，单晶的性能与晶体切形有很大的关系，图 6.5-30 示出了不同单晶切形对机电耦合系数 k_{31} 的影响，表 6.5-13 示出了铌酸锂和钽酸锂晶体不同切形下用作

压电换能器时的一些性能参数。

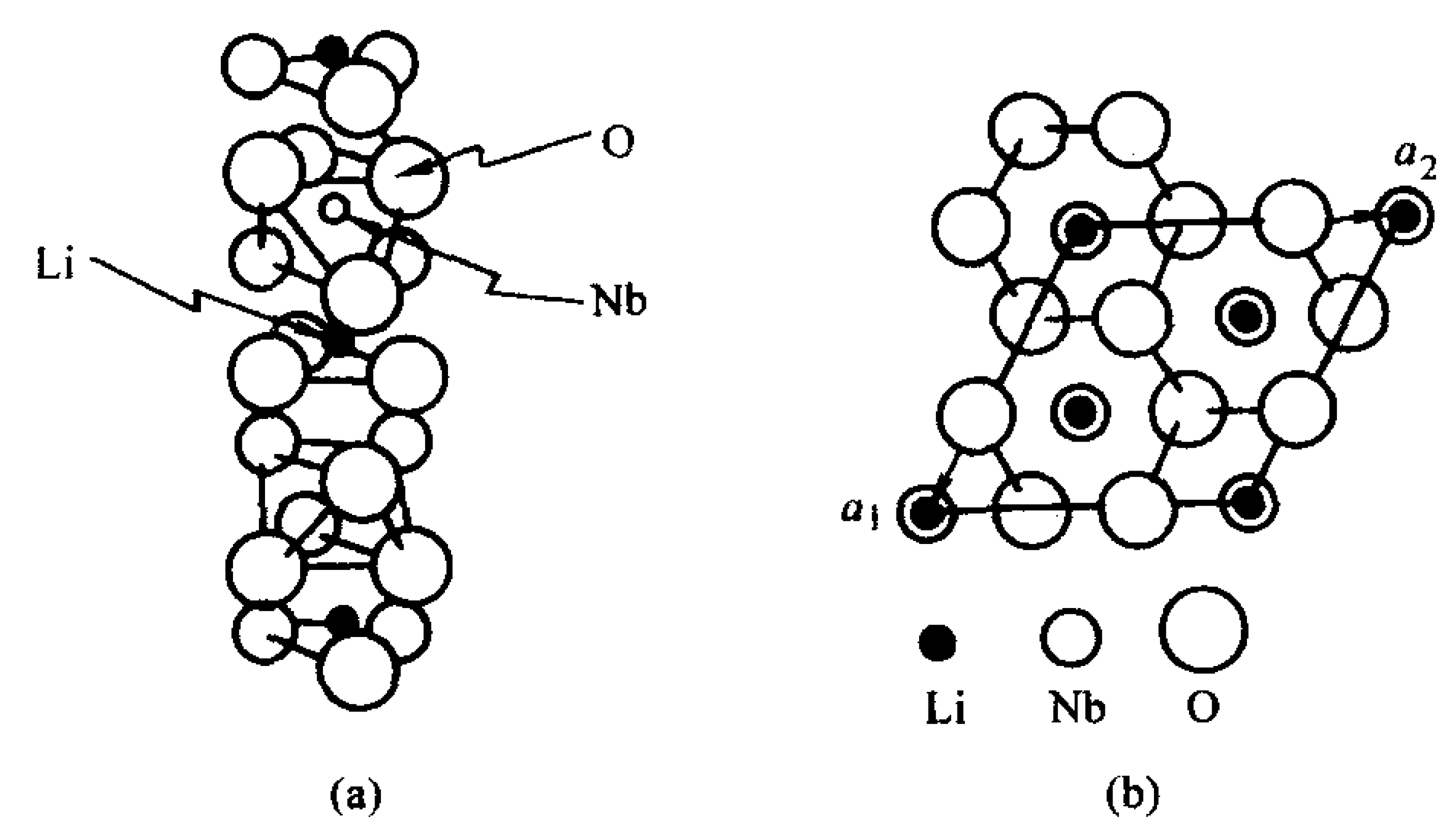


图 6.5-28 按六角晶系表示时，铌酸锂的空间结构示意图（a）：沿 c 轴的氧八面体空间立体分布直观示意图；（b）：取一个单胞，c 轴垂至于纸面

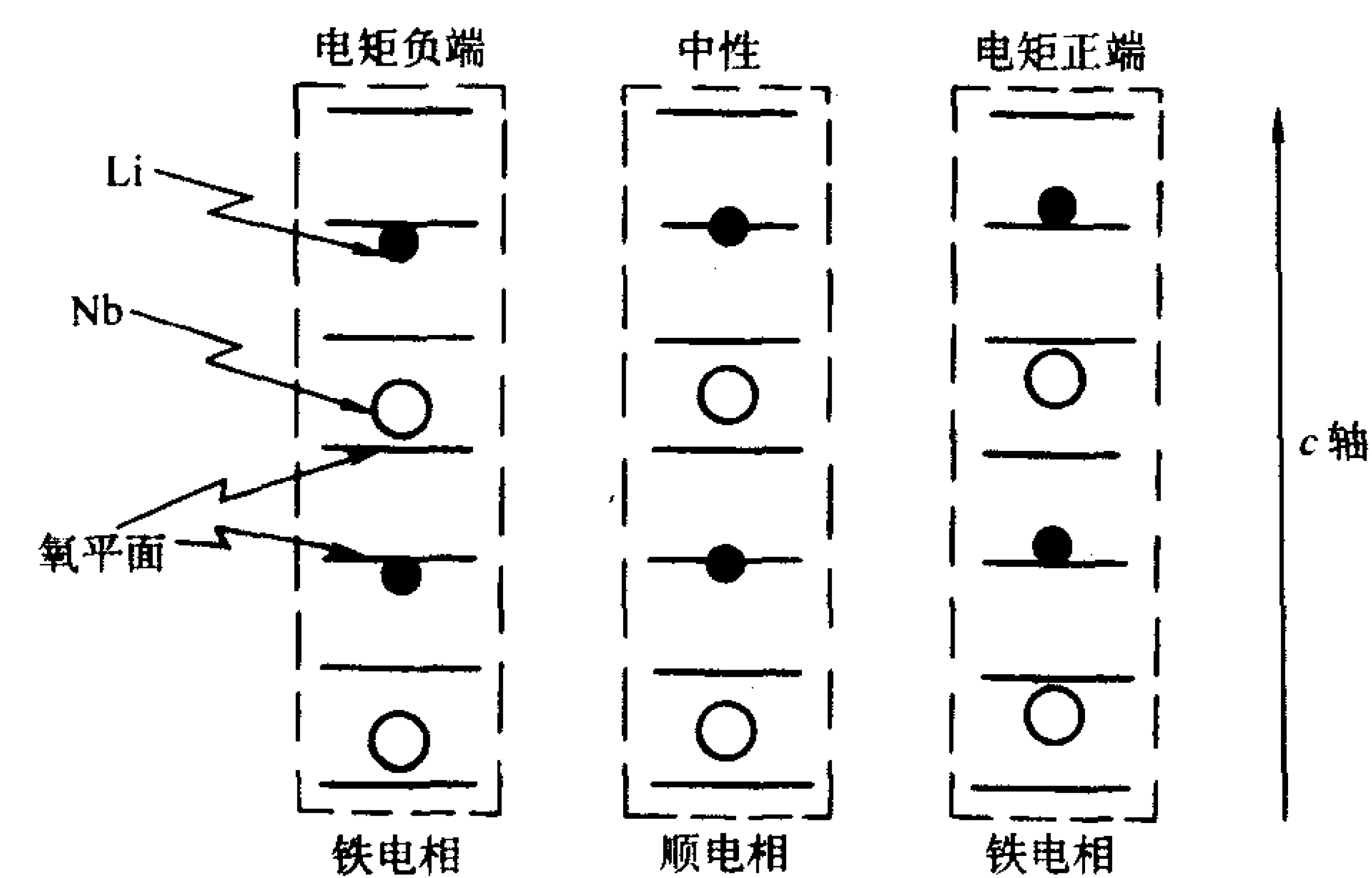


图 6.5-29 铌酸锂晶体铁电相和顺电相结构及其两种相反的自发极化方向示意图

表 6.5-12 铌酸锂和钽酸锂晶体的部分物理常数

材料	弹性刚度系数/10^{11} Pa					
	c_{11}^{E}	c_{12}^{E}	c_{13}^{B}	c_{14}^{L}	c_{33}^{H}	c_{44}^{E}
$LiNbO_3$	2.03	0.53	0.75	0.09	2.45	0.60
$LiTaO_3$	2.28	0.31	0.74	-0.12	2.71	0.96

材料	相对介电常数		压电系数/10^{-11} C·N^{-1}			
	$\varepsilon_{11}/\varepsilon_0$	$\varepsilon_{33}/\varepsilon_0$	d_{15}	d_{22}	d_{R1}	d_{33}
$LiNbO_3$	84.6	28.6	7.4	2.08	-0.086	1.62
$LiTaO_4$	53	44	2.6	0.85	-0.30	0.92

2.3.3 晶体的制备

铌酸锂和钽酸锂主要是用提拉法从熔体中生长得到的，他们都是典型的非化学计量氧化物，其相图分别如图 6.5-31 所示，因此高质量的单晶只能从一致熔化液体里生长，对于铌酸锂，固液同成分点为 Li_2O 的摩尔百分数为 48.6；对于钽酸锂，固液同成分组成 Li_2O 的摩尔百分数为 48.75。

单晶的提拉设备如图 6.5-32 所示，由于在自然情况下，采用提拉法生长出来的铌酸锂和钽酸锂单晶都是多畴的，为了满足晶体应用时的单畴化要求，需要对单晶进行极化，而由于铌酸锂和钽酸锂单晶的相变温度比较高，室温下的矫顽场比较大，一般需要在高温矫顽场比较小的时候完成极化过程，因此，通过图 6.5-32 所示的装置，在低于熔点一点的温度下即可实施极化过程；当然，在单晶生长后取出单晶再单独进行极化则能得到更好的极化效果。在提拉过程中，一般采用取向为极轴方向的籽晶进行定向生长。

在提拉法生长过程中，如果在熔体中掺入 0.3%（质量）的 Y 原子，由于在旋转生长条纹中形成了 Y 原子的浓度梯度分布，可以形成如图 6.5-33 所示的声学超晶格，在新型的压电器件中有着重要的应用。

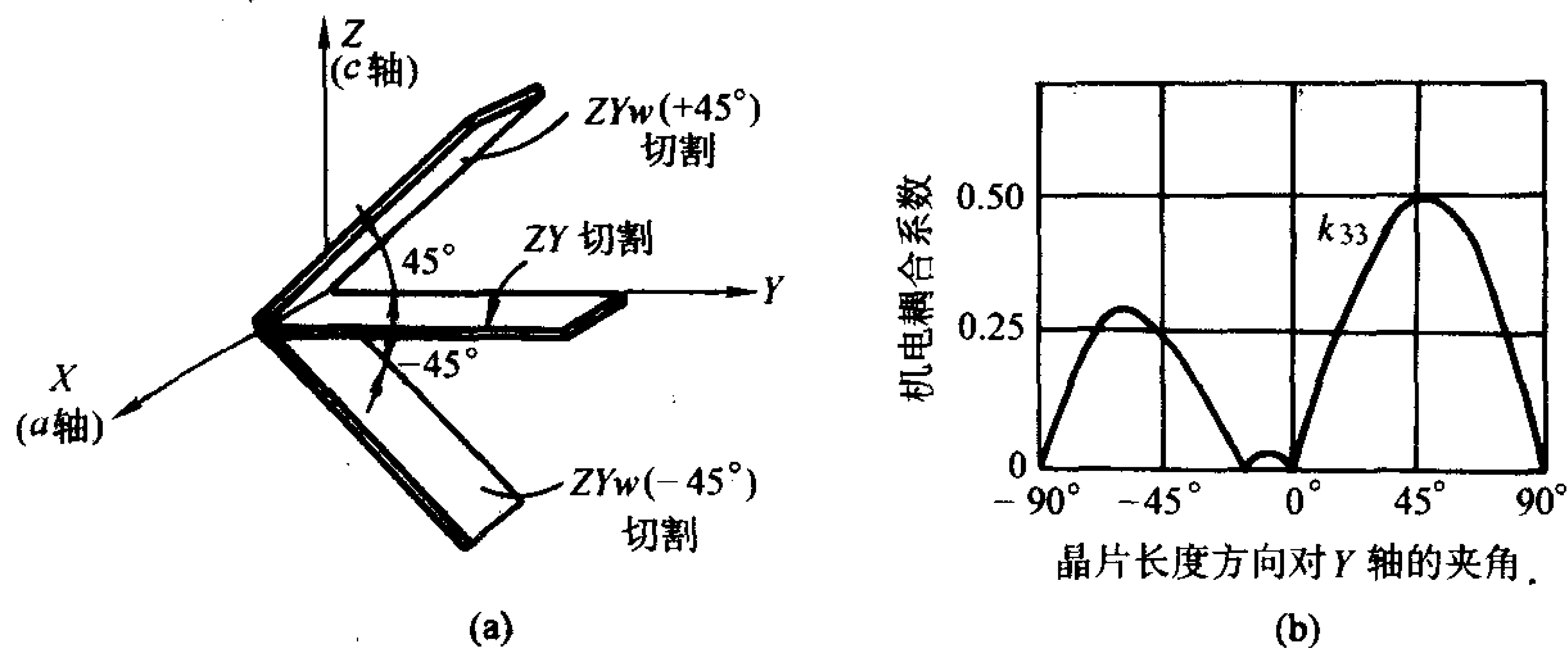


图 6.5-30 铌酸锂晶体的机电耦合常数 k_{31} 与晶体切形的关系

表 6.5-13 铌酸锂和钽酸锂晶体作为压电换能器材料的一些性能参数

材料（及点群）	工作模式	晶片切割方式	耦合系数	相对介电常数 k	频率常数 $f_0 \cdot t$ /Hz·m	声阻抗 Z_0 /MPa·s^{-1}
$LiNbO_3$（3m）	伸缩	Z 切	0.17	29	3 660	344
	伸缩	35°Y 切	0.49	39	3 700	348
	切变	183°Y 切	0.62	43	2 280	214
	切变	X 切	0.68	44	2 400	223
$LiTaO_3$（3m）	伸缩	Z 切	0.19	43	3 040	453
	伸缩	47°Y 切	0.29	42	3 700	551
	切变	165°Y 切	0.41	41	2 280	340
	切变	X 切	0.44	41	2 100	313

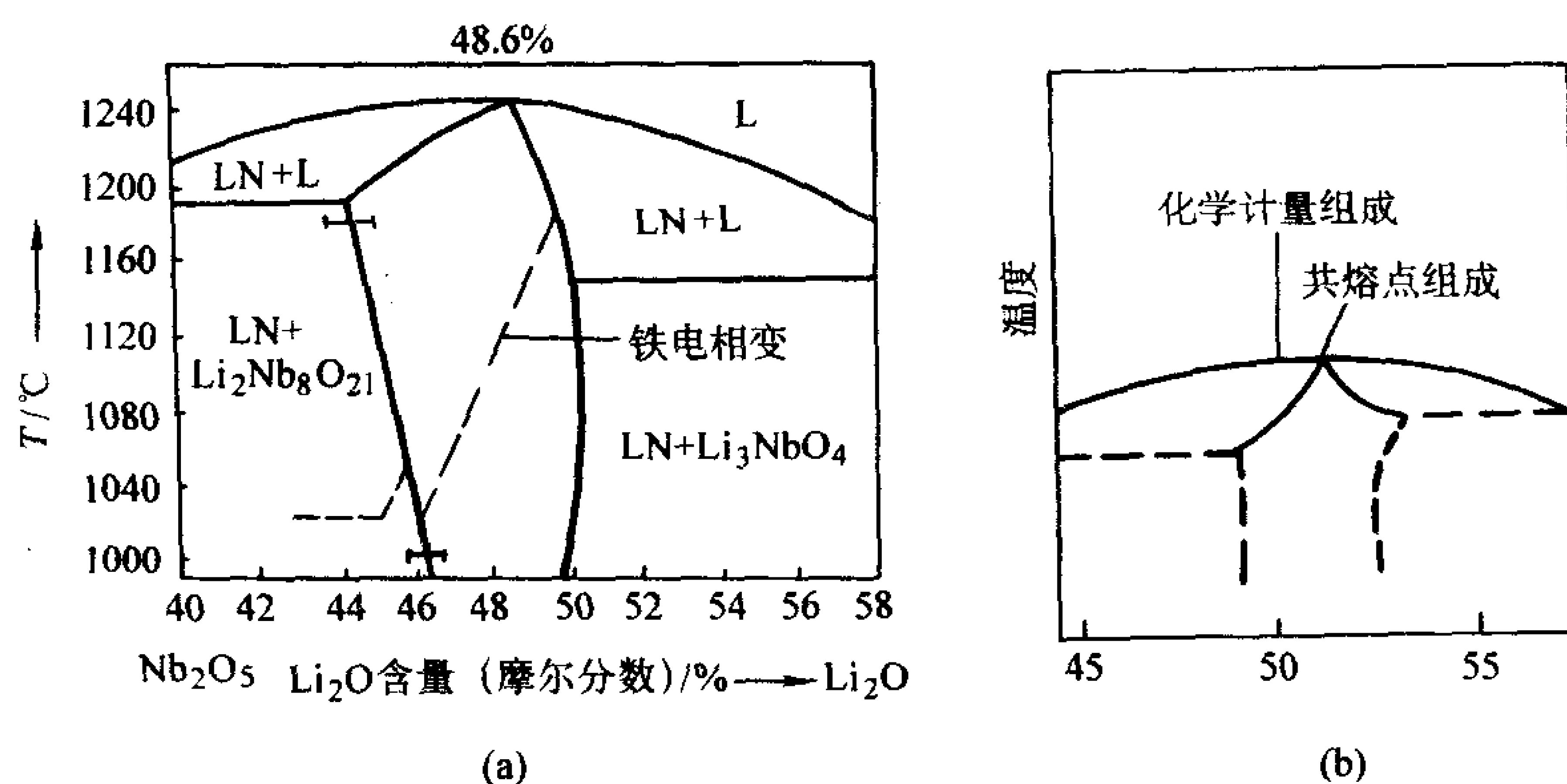


图 6.5-31　(a) Li_2O-Nb_2O_5 和 (b) Li_2O-Ta_2O_5 的赝二元体系局部相图

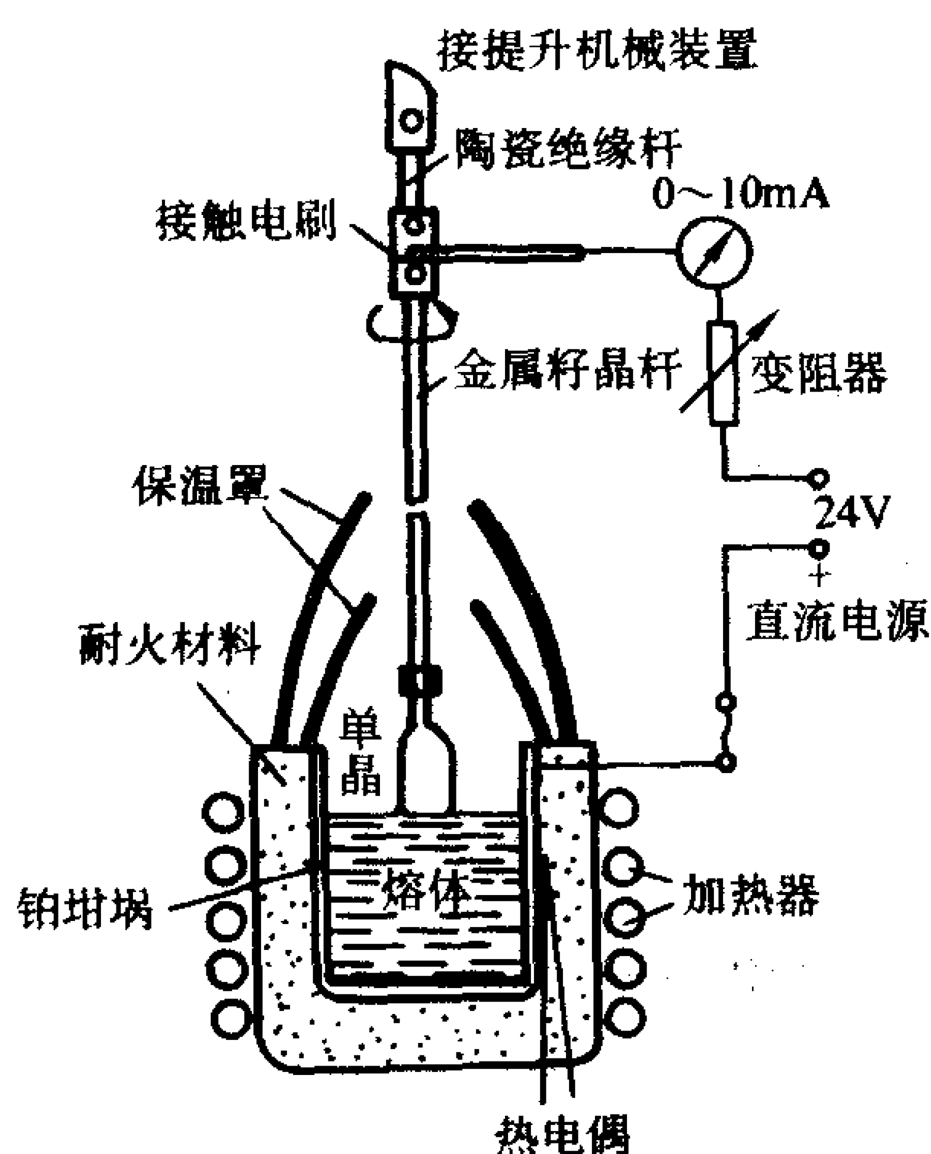
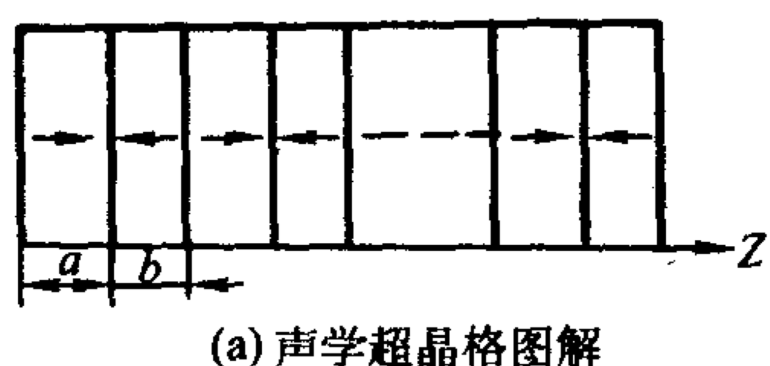
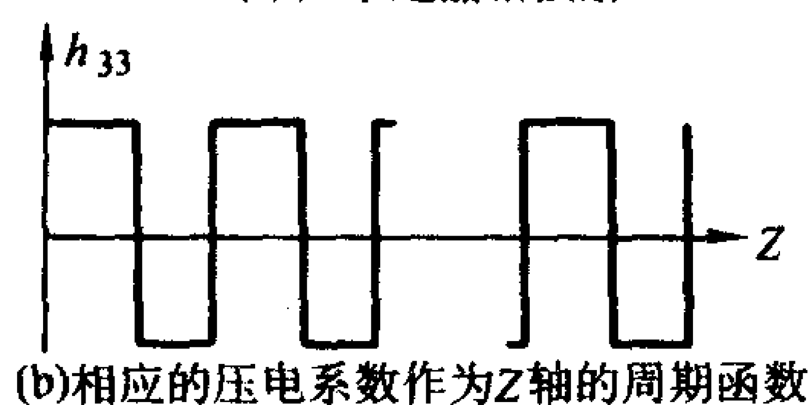


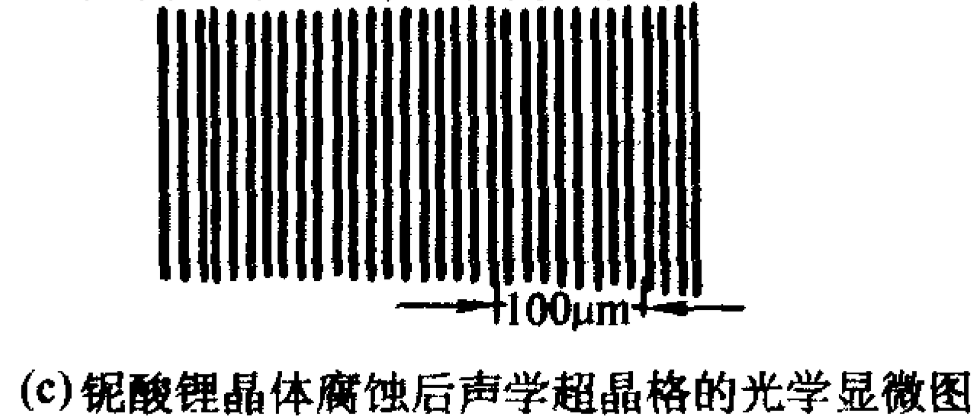
图 6.5-32　单晶提拉法过程通电极化的装置



(a) 声学超晶格图解



(b)相应的压电系数作为Z轴的周期函数



(c) 铌酸锂晶体腐蚀后声学超晶格的光学显微图

图 6.5-33　铌酸锂单晶的声学超晶格示意图

2.3.4　晶体的主要应用

由于铌酸锂和钽酸锂的高居里点，它们是非常重要的高温用压电材料；它们是非常重要的高频压电换能材料，可以制备高达几百兆赫兹甚至微波频段的超声换能器；他们作为超声传播的媒质，损耗非常低，适合于微波超声传播，而且他们的机械品质因数 Q_m 值非常高，为 10^5 数量级，而压电性能和机电耦合系数也很大，声传播速度高，所以是非常优秀的高频宽带声表面波材料，广泛的用于制备性能优良的压电换能器，微声延迟线和高频滤波器件。图 6.5-33 示意出了在铌酸锂晶体中控制铁电畴的周期性畴结构形成的声学超晶格，可以很容易的制备微波频率的压电谐振器。

2.4　钨青铜结构晶体

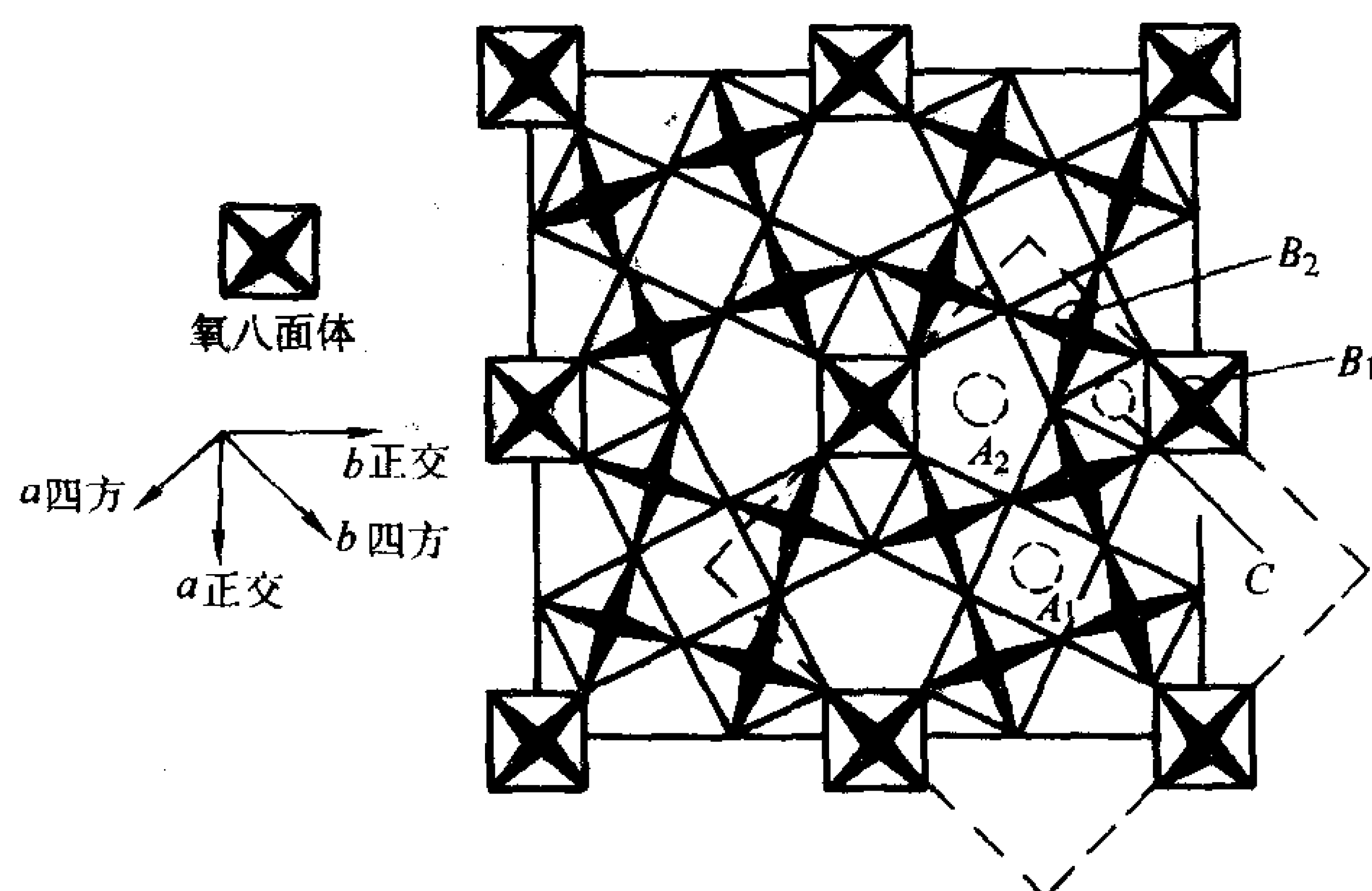


图 6.5-34　钨青铜结构在（001）面上的投影图案，虚线表示四方晶系单胞的大小

钨青铜（TB）型铁电体是仅次于钙钛矿型铁电体的第二大类铁电体，该类晶体是由氧八面体以共点形式沿其四重轴叠置成堆垛，再以共点的形式连接，这些堆垛在垂直于四重轴的平面内取向不一致，使不同堆垛的氧八面体形成三种不同的空隙，如图 6.5-34 所示，A_1（较大），A_2（最大），C（最小），而氧八面体中心又因所处位置对称性的不同而分为 B_1 和 B_2 两种，这种结构如从四方晶系的单胞来看，结构填充式为 $(A_1)_2(A_2)_4(C)_4(B_1)_2(B_2)_8O_{30}$（包含两个分子）这些位置可以填充价态不同的阳离子，也可以部分的空着。对于钨青铜型结构的铌酸盐来说，B_1 和 B_2 位置填充了铌离子。若 A_1 与 A_2 位置没有完全填充，则称为非填满型钨青铜结构，如 $PbNb_2O_6$；若 A_1 与 A_2 位置完全填充，则称为填满型钨青铜结构，如 $Ba_4Na_2Nb_{10}O_{30}$；若 A_1 与、A_2 与 C 位全被填充，则成为完全填满型钨青铜结构，如 $K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$。表 6.5-14 示出了部分钨青铜型铌酸盐。

这些铁电体中比较重要的有铌酸锶钡、铌酸钾钠和铌酸钡钠等晶体以及它们的掺杂改性单晶体，主要都是采用提拉法进行生长的，主要在非线性光学方面应用。

表 6.5-14 部分钨青铜型铌酸盐

材料	晶格常数/10^{-1}nm				居里点/℃
	(四方)	a		c	
	(正交)a		b	c	
$PoNb_2O_3$	17.51		17.81	7.73	560
$KBa_2Nb_5O_{15}$		12.56		4.091	373
$KBr_3Nb_2O_{15}$		12.47		3.942	156
$KPb_2Nb_5O_{15}$	17.78		17.96	3.328	374
$NaBa_2Nb_5O_{15}$	17.59		17.61	7.982	360(300)
$NaSr_2Nb_5O_{15}$	17.45		17.49	3.892	270
$BbBa_2Nb_5O_{15}$		12.58		4.024	
$BbSr_2Nb_5O_{15}$		12.51		3.949	139
$K_2BiNb_5O_{15}$	17.75		17.90	7.84	350
$K_2LaNb_5O_{15}$	17.70		17.70	7.82	-120
$Sr_{0.7c}Ba_{0.25}Nb_2O_6$		12.43		3.941	60
$Ba_2A_2Nb_5O_{15}$[4H]	17.68		17.78	3.99	430
$Ph_2KNb_5O_{15}$[4g]	17.78		18.05	3.917	450
$La_{0.1}Li_{0.1}NaBa_{1.8}Nb_5O_{15}$	17.763		17.815	7.853	440

2.4.1 铌酸钡钠晶体

铌酸钡钠 Ba_2NaNbO_5（BNN）是较早发现的填满型钨青铜结构铁电体，理想状态下，A_1 位置为 Na 填满，A_2 位置为 Ba 填满，每个晶胞含有 2 个 $Ba_2NaNb_5O_{15}$ 分子；室温下点群为 mm2，高于 300℃，铁电相点群为 4mm，高于 587℃，顺电相点群（4/m）mm。BNN 的铁电相变是一级相变，室温下自发极化强度为 0.4 C/m^2。

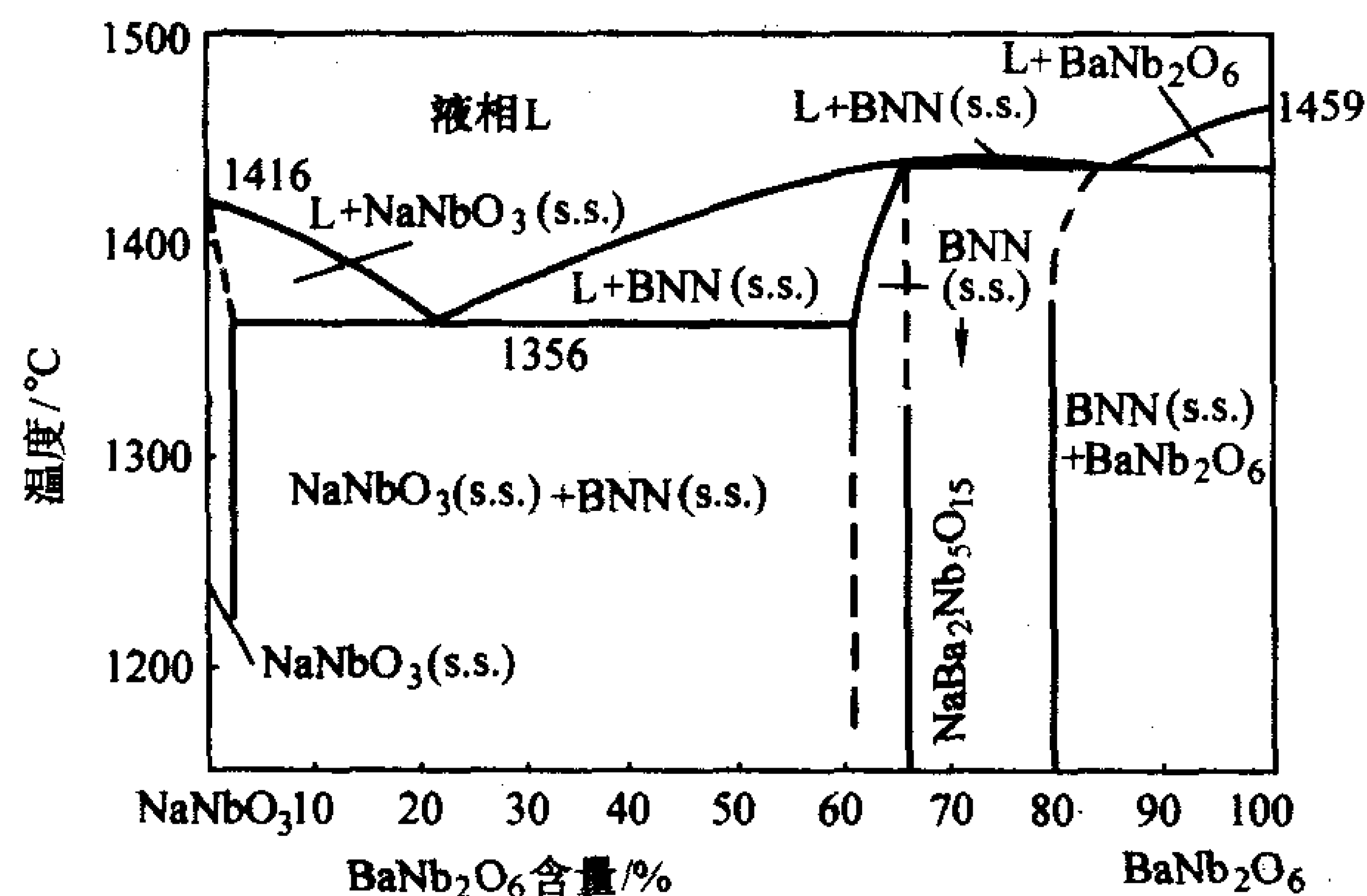


图 6.5-35 $Ba_4Na_2Nb_{10}O_{30}$的假二元相图

图 6.5-35 示出了生长铌酸钡钠的假二元相图，采用提拉法生长出来的单晶，多含有双晶，通常把晶体加热到正交－四方相变点以上，然后沿正交相的一个非极性轴，施加 100kg/mm^2 的压力，逐渐冷却，即可除去双晶，同时，加压方向即可变为正交相的 a 轴。

2.4.2 铌酸锶钡晶体

铌酸锶钡（$Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$，SBN）是 $SrNb_2O_6$-$BaNb_2O_6$ 固溶体单晶，在 $0.25 \leqslant x \leqslant 0.75$ 范围内呈非填满型四方钨青铜结构，4mm 点群，晶格中的 A 位置仅填充了 5/6。SBN 与其他钨青铜型铌酸盐一样，属位移型铁电体，极化轴沿四方晶格的 c 轴，对于 $Sr_{0.75}Ba_{0.25}Nb_2O_6$ 晶体，室温下的自发极化约为 0.32 C/m^2。晶体用提拉法生长，图 6.5-36 示出了生长的假二元相图。SBN 晶体是一种良好的电光晶体和热释电晶体，含 Sr 量较大时，晶体性能较好。

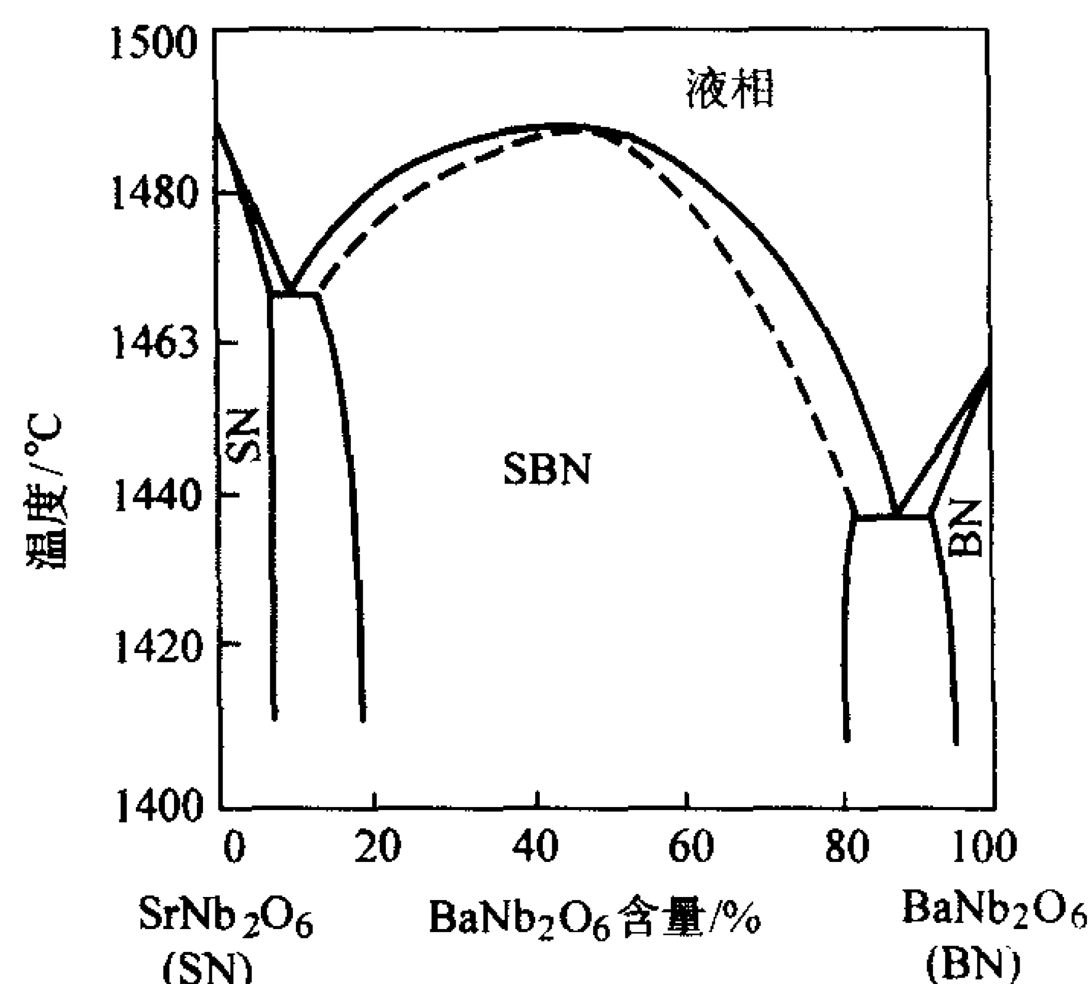


图 6.5-36 $SrNb_2O_6-BaNb_2O_6$ 假二元相图

2.4.3 铌酸钾锂晶体

铌酸钾锂（$K_3Li_2Nb_5O_{15}$，KLN）属完全填满型四方钨青铜结构，全部的 A_1 和 A_2 位置被较大的 K^+ 填满，全部的 C 位置为较小的 Li^+ 填满。这种晶体没有激光损伤，可以满足非线性光学器件的要求，但是晶体难于生长，主要采用吉罗包洛斯（Kyropoulos）技术生长，这种生长方法本质上和提拉法相似，也是利用从熔体中提拉晶体，但是熔体与拉出的晶体的化学计量不一致，或者在熔体中加入助熔剂，在提拉过程中熔体要缓慢降温，生长速度相当慢。

2.5 水溶性铁电晶体

历史上最早发现的铁电体是 1921 年发现的水溶性的罗息盐（酒石酸钾钠），1935 年又发现了 KH_2PO_4 型的水溶性铁电体，它们很早就被人们所研究，并在压电换能器中得到了重要的应用，当然随着压电性能更优的材料的出现，他们逐渐被取代，但是在非线性光学与红外光学等领域确获得了越来越多的应用。水溶性铁电体力学性质比较软，居里温度低，大部分属于有序－无序型铁电体，自发极化产生与反转的机制较复杂，强度也较小。

2.5.1 KDP 类晶体

磷酸二氢钾（KH_2PO_4，KDP）晶体室温下为四方非铁电相，点群为 $\bar{4}2m$，无对称中心，具有压电性；在低于居里温度 123 K 时，变成铁电正交相，点群为 mm2，极轴沿原来四方相的 c 轴，铁电相变为二级相变，相变温度附近介电常数和自发极化的变化情况如图 6.5-37 和图 6.5-38 所示。

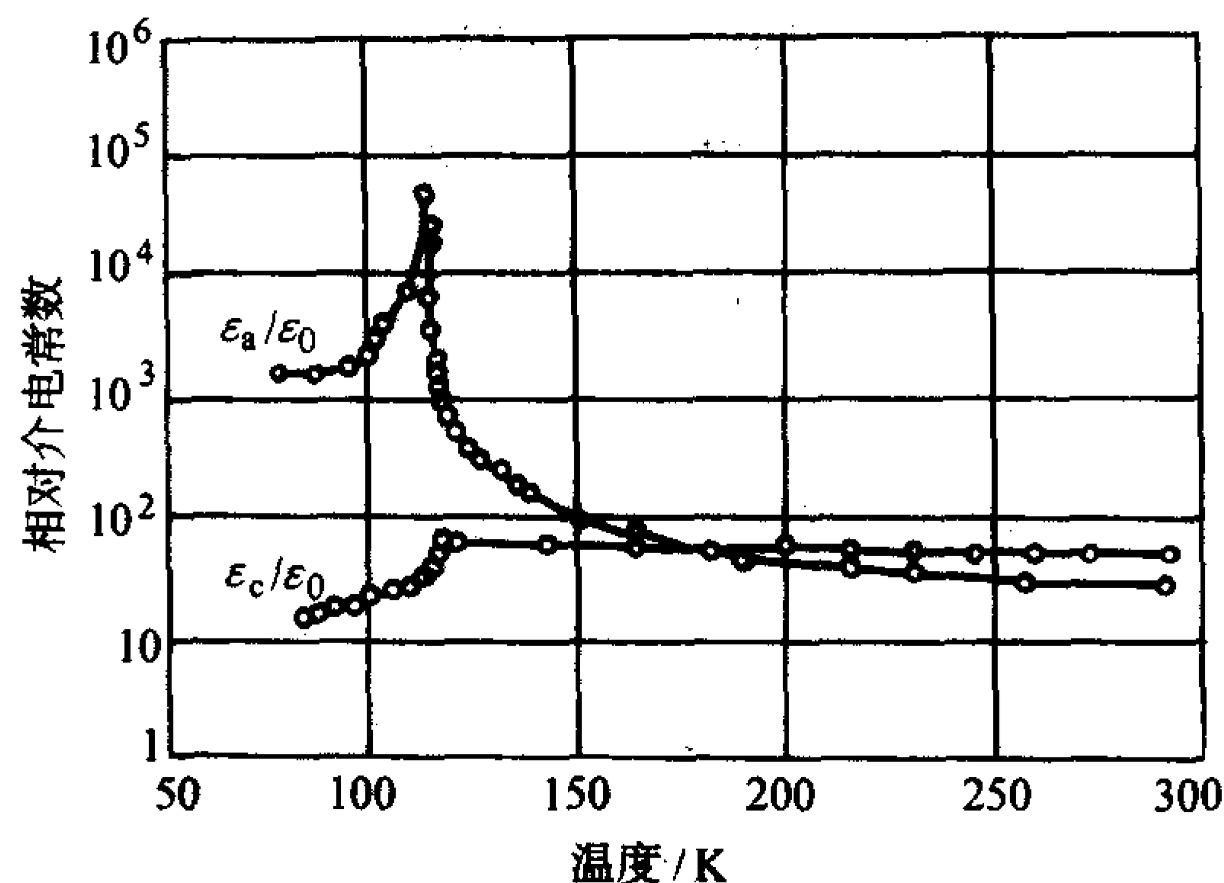


图 6.5-37 KDP 的介电常数与温度的关系

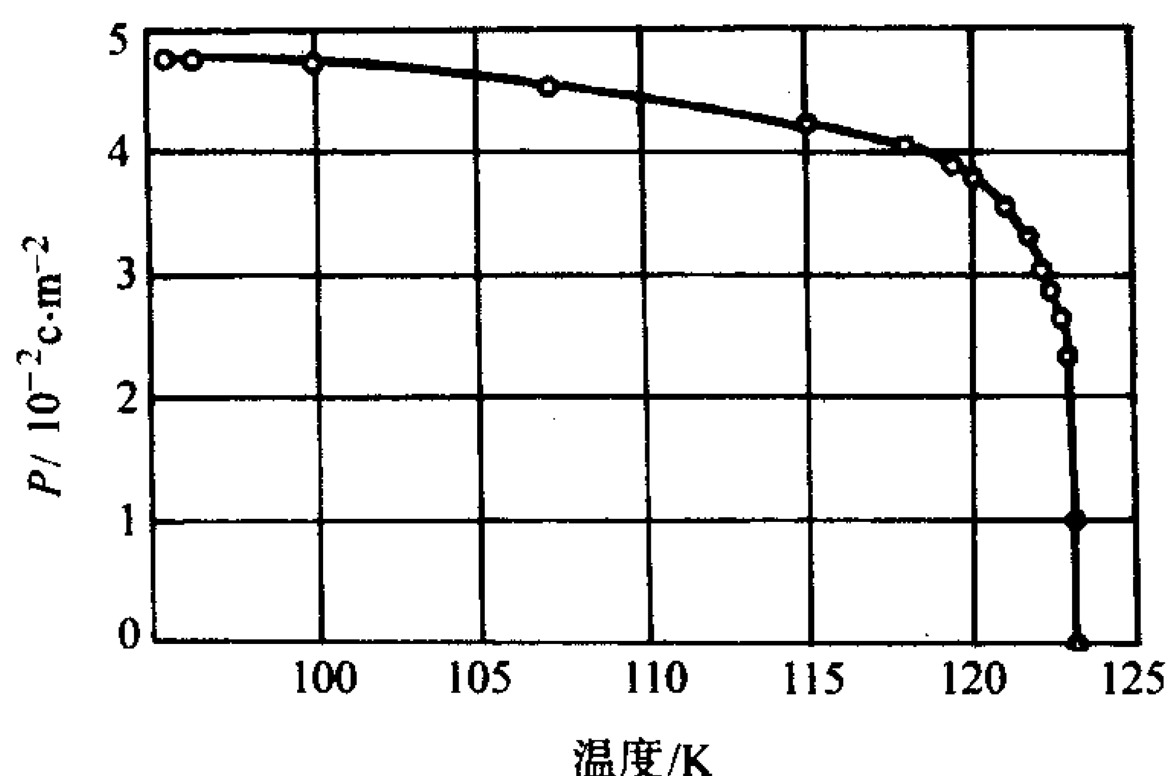


图 6.5-38 KDP的自发极化与温度的关系

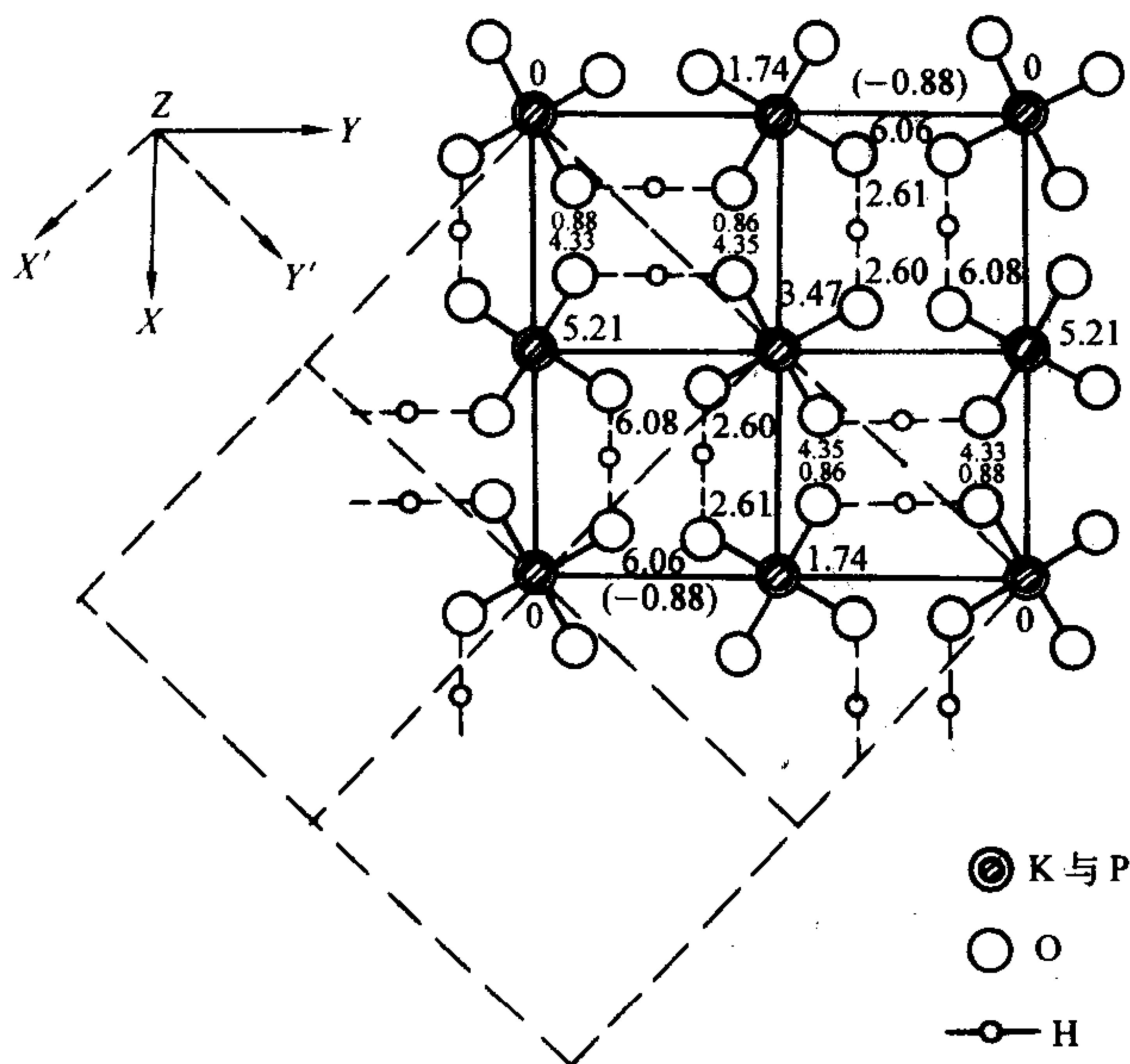


图 6.5-39 KDP晶胞在（001）面上的投影：短虚线表示氢键
图中数字单位为 Å（1Å = 0.1 nm）

KDP晶体是典型的含氢键的铁电体，图6.5-39示出了四方相单晶中晶胞在（001）面上的投影，在居里温度以下，质子位置进入有序状态，质子（H^+）偏向某个氧的一方，并且仅有两个 H^+ 接近每个 PO_4 面体，形成 $(H_2PO_4)^-$ 组合单元，并且引起 $(PO_4)^{3-}$ 原子团的畸变，使得 P^{5+} 沿 c 轴发生位移，从而每个晶胞中的正电荷中心沿 c 轴移动，总电矩沿 c 轴出现，产生了自发极化，如图6.5-40a所示。

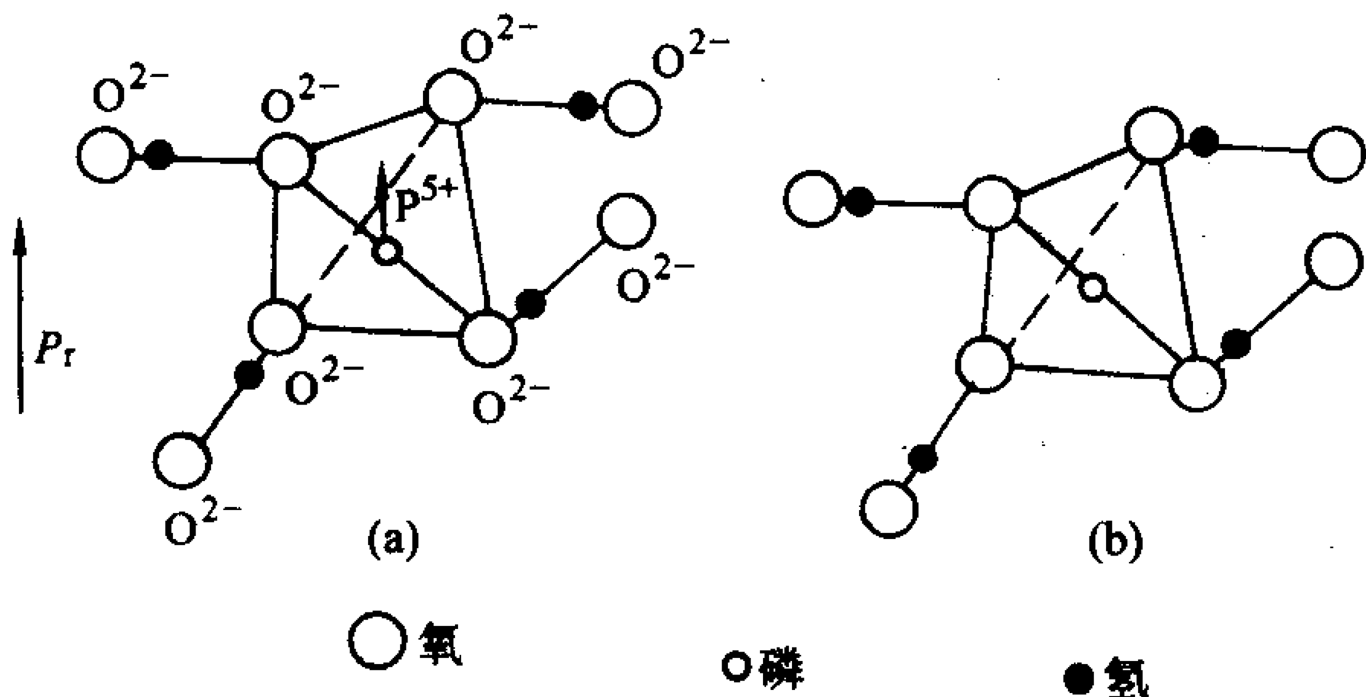


图 6.5-40 $(H_2PO_4)^-$ 单元图示：(a) 偶极矩沿 + c 轴的取向和 (b) 沿 c 轴无偶极矩产生的情形

水溶性单晶的培育，大都是在过饱和溶液中放入籽晶，使之长大成晶体的方法，溶解度曲线是选择水溶性晶体培育方法和生长温度范围的重要出发点，对于溶解度随温度上升的而迅速增加的物质，采用降温法生长较为理想，对于溶解度随温度上升增加较小者，则宜采用蒸发法较为合适。KDP晶体是采用降温法生长的，生长装置如图6.5-41所示。在KDP晶体中，利用同位素取代如D代替H，即DKDP，可以获得更好的非线性光学性能和热释电性能。

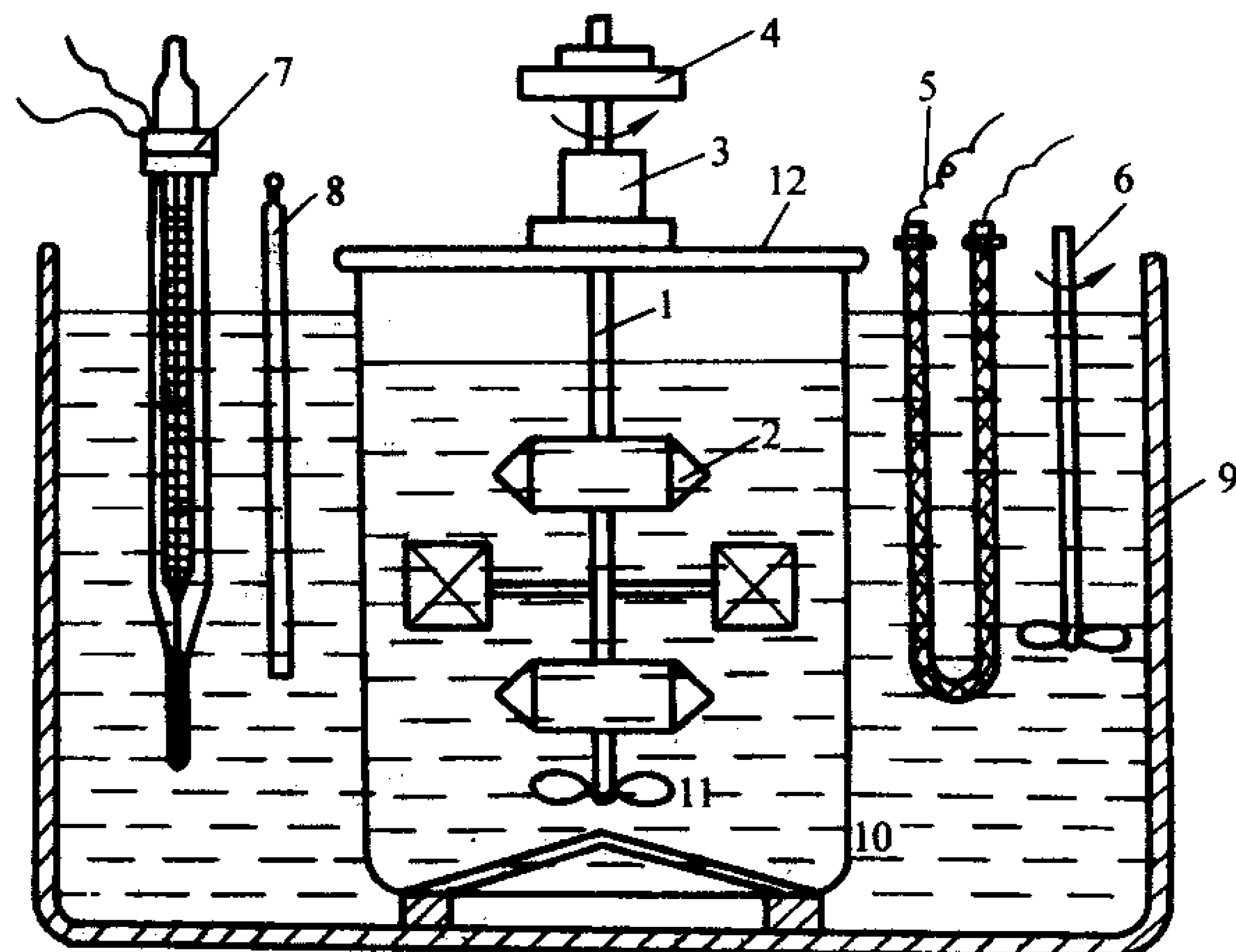


图 6.5-41 KDP单晶的培育装置
1—制晶杆；2—晶体；3—转动密封装置；4—塔轮；5—加热器；6—搅拌器；7—控温水银导电表；8—温度计；9—水槽；10—育晶器；11—有孔隔板；12—密封盖

2.5.2 TGS类晶体

硫酸三甘氨酸的化学式为 $(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$，简称为TGS，居里点为49℃，远高于KDP，所以与1956年发现以后就收到了很大的重视，主要作为热释电材料用来制造红外探测元件，有较重要的实用价值。居里点以上为单斜晶系，点群2/m；居里点温度以下，为单斜晶系极性点群2，极轴沿单斜晶系的 b 轴，铁电相变有明显的二级相变特征。室温下晶格参数为 $a = 0.915$ nm，$b = 1.269$ nm，$c = 0.573$ nm，$\beta = 105°40'$。TGS晶体的结构比较复杂，一般认为它的铁电性是由甘氨酸基团贡献的，沿 b 轴的自发极化很可能由甘氨酸集团的有序化造成的，当然，氢键也可能有所贡献，但从氘化效应来看，氢键的作用不大，因为氘化TGS的居里点只比未氘化时提高约3%，与之形成鲜明对比的是，DKDP的居里点比KDP的提高约80%。

TGS晶体也是采用降温法从水中培育出来的，其在应用时因居里点不太高，容易退极化，在TGS晶体中掺杂掺杂α丙氨酸形成ATGS晶体或用X射线辐照后，形成了内偏场，有效的改善了TGS的退极化问题，图6.5-42比较了改善前后的电滞回线和退极化场情况的比较。

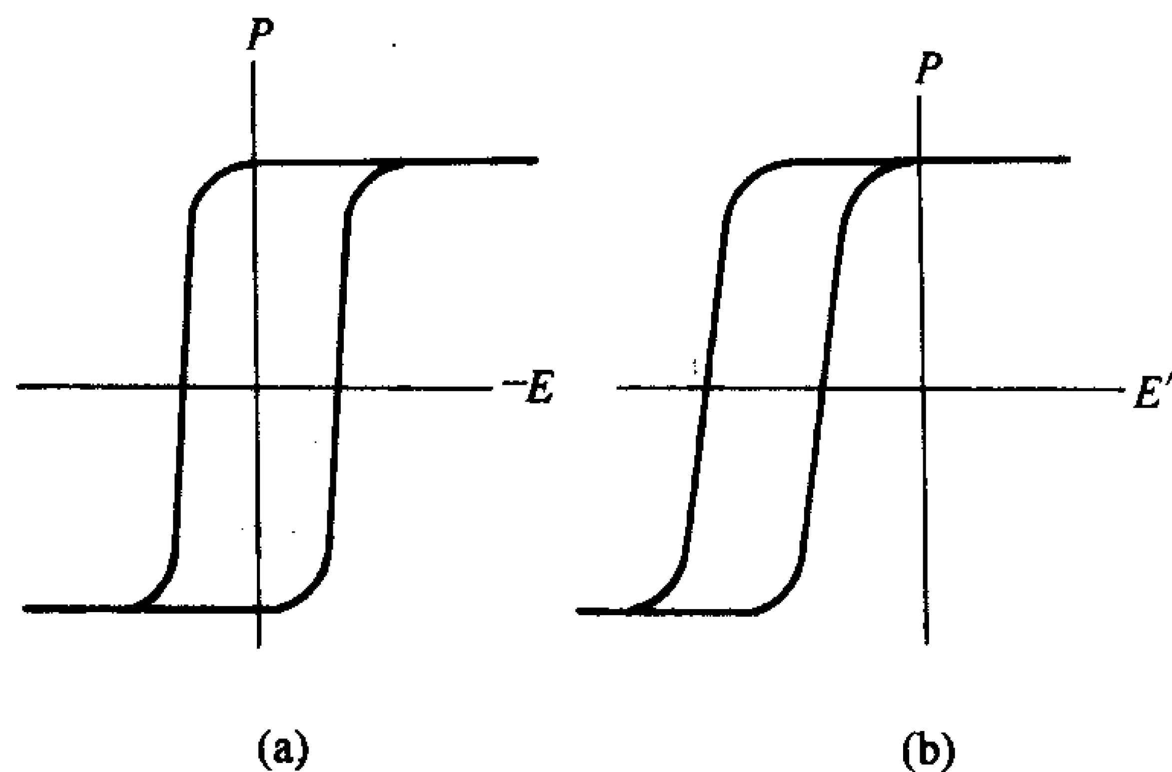


图 6.5-42 TGS的电滞回线：(a) 普通的TGS晶体；(b)：掺杂α丙氨酸或X射线辐照过的TGS晶体

2.5.3 罗息盐类及其他酒石酸盐类铁电体

罗息盐（酒石酸钾钠，$NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$）是最早发现的铁电体，它的一个比较重要的特点就是它有两个居里点，铁电性存在于 −18 ~ +24℃之间，相应的相变温度称为下居里点和上居里点。铁电相为单斜晶系，点群为2，极轴就在唯一的二重

轴［100］方向，自发极化在5℃最大，为0.002 5 C/m^2；在非铁电相，晶体属正交晶系点群222，有压电性，铁电相变为二级相变。其铁电性的起源，很可能与氢键没有关系，而是与氢氧根O_5H_5的有序－无序排列有关，而氧原子的运动可能对铁电性有重要的贡献。

罗息盐在水中的溶解度非常大，溶解度强烈的依赖温度的变化，所以很容易用降温法生长出质量超过2 kg的大单晶。

罗息盐晶体的压电性能还算优良，机电耦合系数k_{31}可以达到0.65，d_{31}可以达到275 pC/N，而且和其他水溶性的铁电体一样，与水或其他液体可以较容易实现声阻抗匹配，因此在20世纪40年代作为压电材料起到了重要的作用，但由于物理和化学稳定性不是很好，已逐渐被其他压电材料替代。

用氘取代罗息盐中的氢（不能完全取代），晶体的铁电相范围扩大了，居里点分别为－22℃和＋35℃，掺Be或Cu的罗息盐也发现有内偏场和电滞回线偏移现象。

其他的酒石酸盐铁电体还有酒石酸氨锂（$LiNH_4C_4H_4O_6\cdot H_2O$）、酒石酸铊锂（$LiTlC_4H_4O_6\cdot H_2O$），他们与罗息盐并不属于同一类型，其居里点都比罗息盐低得多，分别为－167℃和－261.5℃，室温时属正交晶系，有压电性，但在实际上，没有多少优越性。

3 非铁电性压电晶体

3.1 SiO_2 晶体

3.1.1 晶体结构

二氧化硅（SiO_2）结晶可有三种形态，即石英、鳞石英、方英石。每种形态又有高温型（β型）和低温型（α型），高温型具有比低温型更高的对称性。对于石英，α石英属点群32，升温到573℃，变成β石英，点群622。α石英就是通常所说的水晶，压电效应就是首先1880年在水晶上发现的，最初压电应用的多为天然水晶，后来，用热水法人工合成的水晶，只需在1到2个月就可以生长出自然界需要几百万年才能生长起来的水晶，质量也没有什么差别，因此得到了广泛的应用，作为电气通讯的压电材料，已经在世界范围内形成了一个非常重要的压电水晶行业。

二氧化硅结晶体的共同特征是晶体由氧四面体组成，一个硅原子填塞在氧四面体的中心，而每一个氧原子又属于两个硅原子所共有，氧四面体由共同的顶角连接。压电水晶属三方晶系，并有左、右旋之分，左旋水晶的空间群为$P3_121$，右旋水晶的空间群为$P3_221$。右旋水晶的单胞示于图6.5-43，晶格常数$a_0=0.490\ 3$ nm，$c_0=0.539\ 4$ nm。

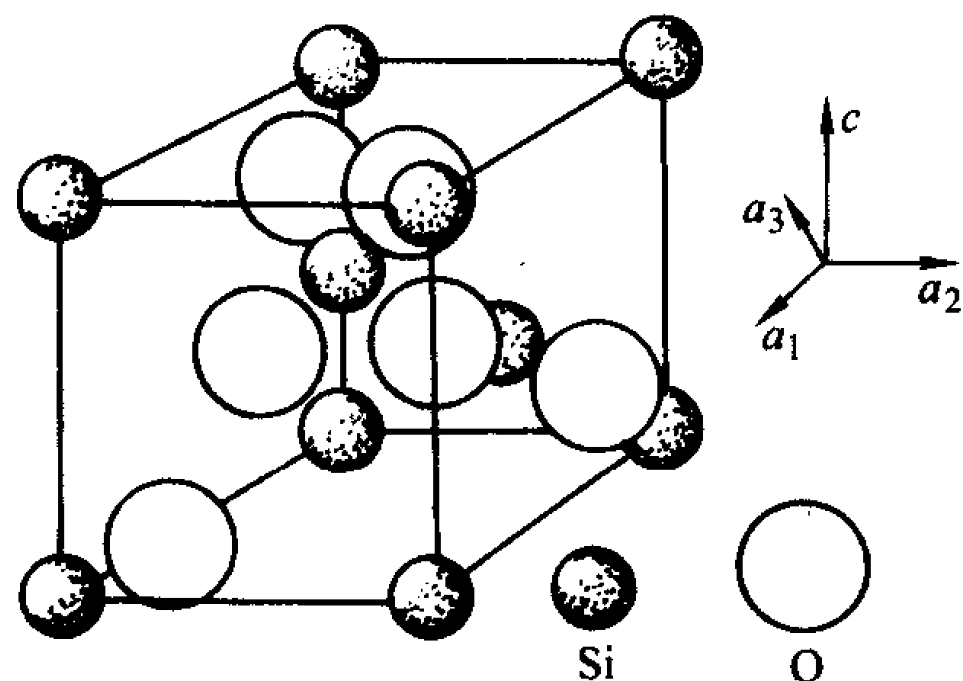
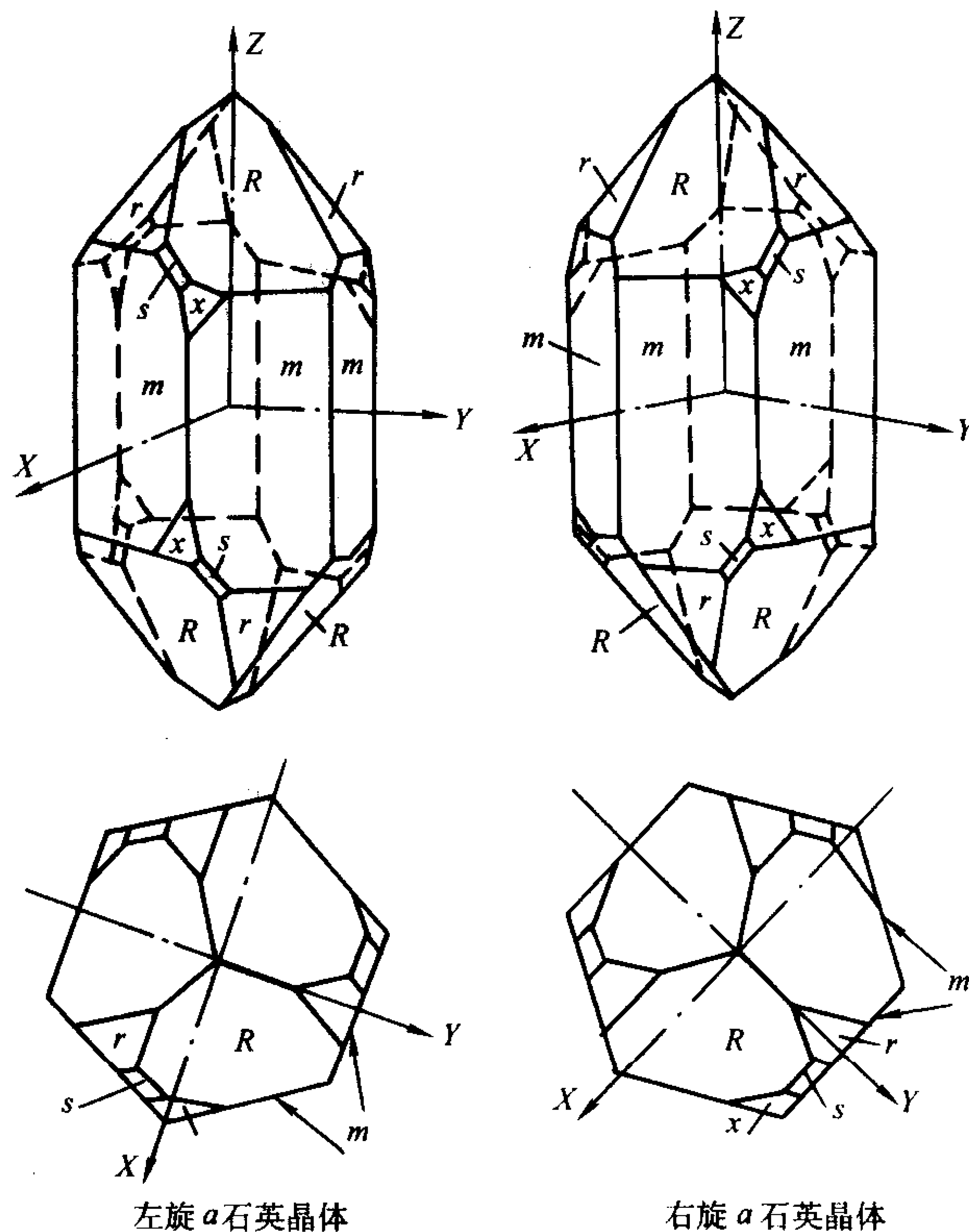


图6.5-43 右旋水晶的单胞示意图

3.1.2 晶体的缺陷与性能

无论是天然水晶还是用水热法培育出来的人工水晶，都有规则的外形，并且反映了晶体的结构对称性，水晶的外形往往呈现六角柱的形状，图6.5-44示出了左旋和右旋水晶的晶体外形及其X、Y、Z轴（右手坐标系）的选取，理想外形包括6个柱面（m面），6个大菱面（R面），6个小菱面（r面），6个三方双锥面（s面）以及6个三方偏方面体面（x面）。对于水晶，Z轴是光轴，无双折射，无压电效应，X轴是电轴，压电效应最强，但是对于左旋，X轴正端带正电荷，对于右旋，X轴正端带负电。按这样的坐标轴选取，左旋和右旋水晶的压电常数符号是异号的，对于左旋水晶，d_{11}正，e_{11}正，g_{11}正，h_{11}正，d_{14}正，e_{14}负，g_{14}正，h_{14}负；对于右旋水晶，对于左旋水晶，d_{11}负，e_{11}负，g_{11}负，h_{11}负，d_{14}负，e_{14}正，g_{14}负，h_{14}正。但是其全部弹性系数的符号，都是相同的，如表6.5-15所示。



左旋α石英晶体　　右旋α石英晶体

图6.5-44 水晶的外形和坐标选取方法

表6.5-15 水晶的弹性、压电和介电常数

弹性（柔顺）系数		S_{11}^E	S_{33}^E	S_{12}^E	S_{13}^E	S_{44}^E	S_{66}^E	S_{14}^E
$10^{-12}m^2/N$		12.77	9.6	－1.79	－1.22	20.04	29.12	4.50
压电系数 d	d_{11}	d_{14}	压电系数 e	e_{11}	e_{14}	介电常数	$\epsilon_{11}^E/\epsilon_0$	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$
10^{-12} C/N	2.31	0.727	C/m^2	0.173	0.04		4.52	4.68

实际使用压电水晶时，切割取向不同，对性能的影响很大，压电水晶常用的切形与符号含义示于图6.5-45和表6.5-16，相应的一些压电振动模式性能列于表6.5-17，不同的性能可以应用于不同的需求场合，比如，用来制作滤波器阵子的石英晶片，在高频时往往采用AT、BT切割，而低频使用时多采用CT、DT等切割方式。

石英晶体不是铁电体，没有自发极化，其之所以能产生压电效应是与其内部结构分不开的，晶体内部硅、氧原子的排列和在外力下晶体产生电荷过程示于图6.5-46，其中，“＋”代表Si^{4+}，“－”代表$2O^{2-}$，在外力沿特定方向时，正负电荷的中心不再重合，从而出现压电效应。

3.1.3 晶体的制备

用水热法生长人工水晶，在工艺上已经相当成熟了，水热法实质上是高温高压下的水溶液温差法，即在高温高压条件下，利用水溶液的温度梯度去溶解在通常条件下不溶于水的物质，并使之结晶。SiO_2熔点达1 700℃，而且常温

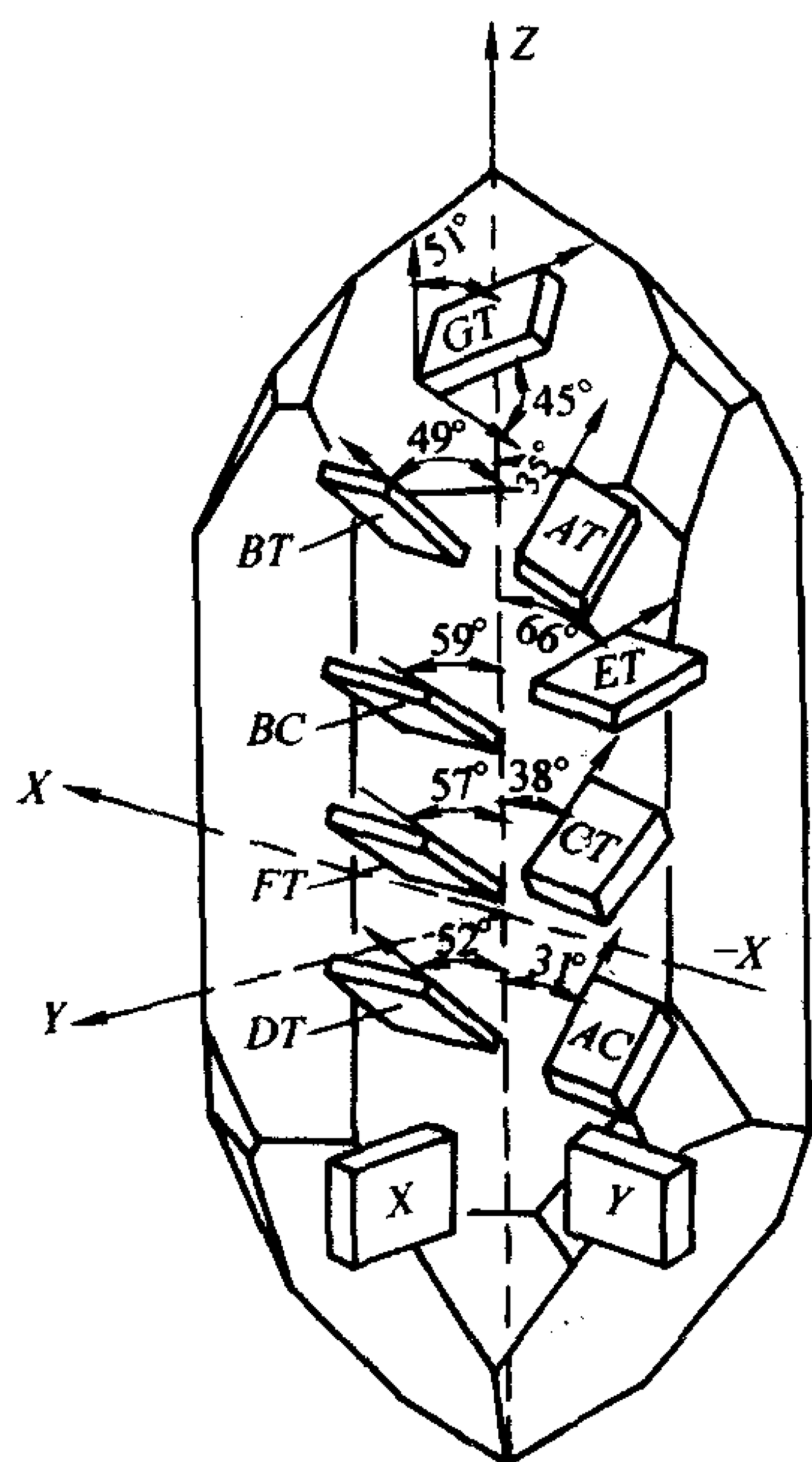


图 6.5-45 水晶的常用切割方位示意图（右旋水晶图示）

表 6.5-16 右旋水晶切割取向及符号

常用切割符号	γ	备注	IRE 符号
X		晶片面垂直 X 轴	x
Y		晶片面垂直 Y 轴	y
Z		晶片面垂直 Z 轴（Z 方向无压电效应）	z
AT	+35°15′		(yzw) +35°15′
BT	-49°		(yzw) -49°
CT	+38°	有时与 X 轴成 45°斜角来切割	(yzw) +38°
DT	-52°	有时与 X 轴成 45°斜角来切割	(yzw) -52°
ET	+66°30′		(yzw) +66°30′
FT	-57°		(yzw) -57°
GT	+51°31′	棱边与 X 轴成 45°角切割	(yxlt) 51°/45°
AC	+31°		(yzw) +31°
BC	-59°		(yzw) -59°

表 6.5-17 石英晶体常用切割的特性

IRE 符号	常用符号	振动模式	耦合系数	d /10^{-12}C·N^{-1}	e/C·m^{-2}	$\varepsilon/\varepsilon_0$	声速 v /m·s^{-1}	温度系数/10	力学阻抗 Z_0 /MPa·s^{-1}
x	X	TE	0.10	2.3	0.17	4.58	5 700	-20	151
xy	Y-棒	LE_f	0.10	-2.3	-0.17	4.58	5 400	-2～-5	
y	Y	TS	0.14	-4.6	-0.17	4.58	3 800	+90	102
(yzw) +35°15′	AT	TS	0.088	-3.4	-0.085	4.58	3 320	~0	
(yzw) +31°	AC	TS	0.10	-3.7	-0.11	4.58	3 300	+20	88
(yzw) -59°	BC	TS	0.04	-0.9	-0.064	4.6	5 000	+25	

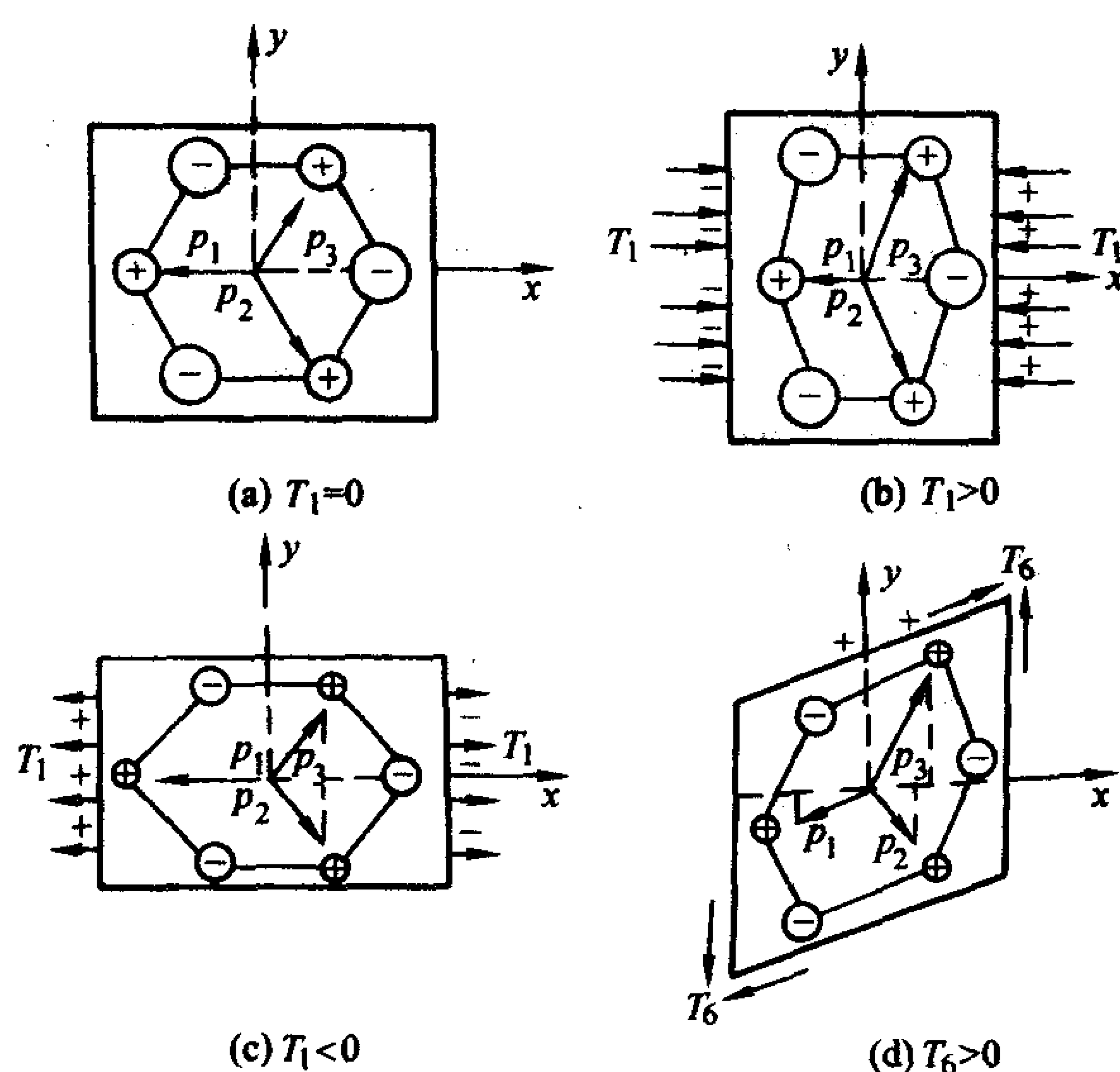


图 6.5-46 压电水晶的压电结构示意图

压下不溶于水，水热法是比较适合于生长压电水晶的方法，采用此法，可大规模生长压电水晶，最大水晶块可超过 4 kg。但是即使在高温高压下，溶解度也是很小的，所以需要加上助溶剂，图 6.5-47 示出了各种不同助溶剂下压电水晶的溶解度曲线，图 6.5-48 示出了压电水晶的生长装置示意图。单晶生长过程中要重视温度和温度差的调节，填充度的控制以及压强等参数的设计以及籽晶的选取等。

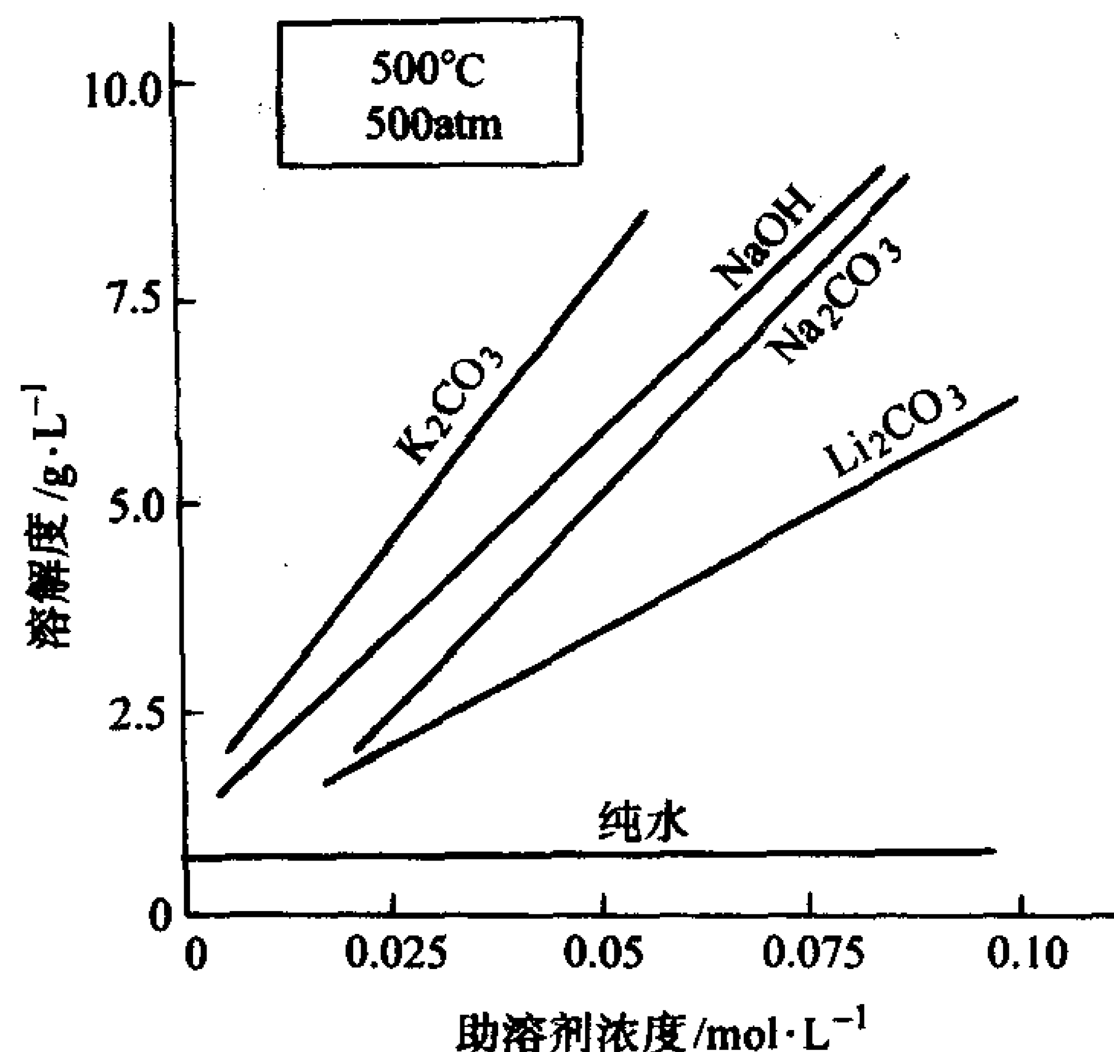


图 6.5-47 助溶剂溶液对水晶的溶解度

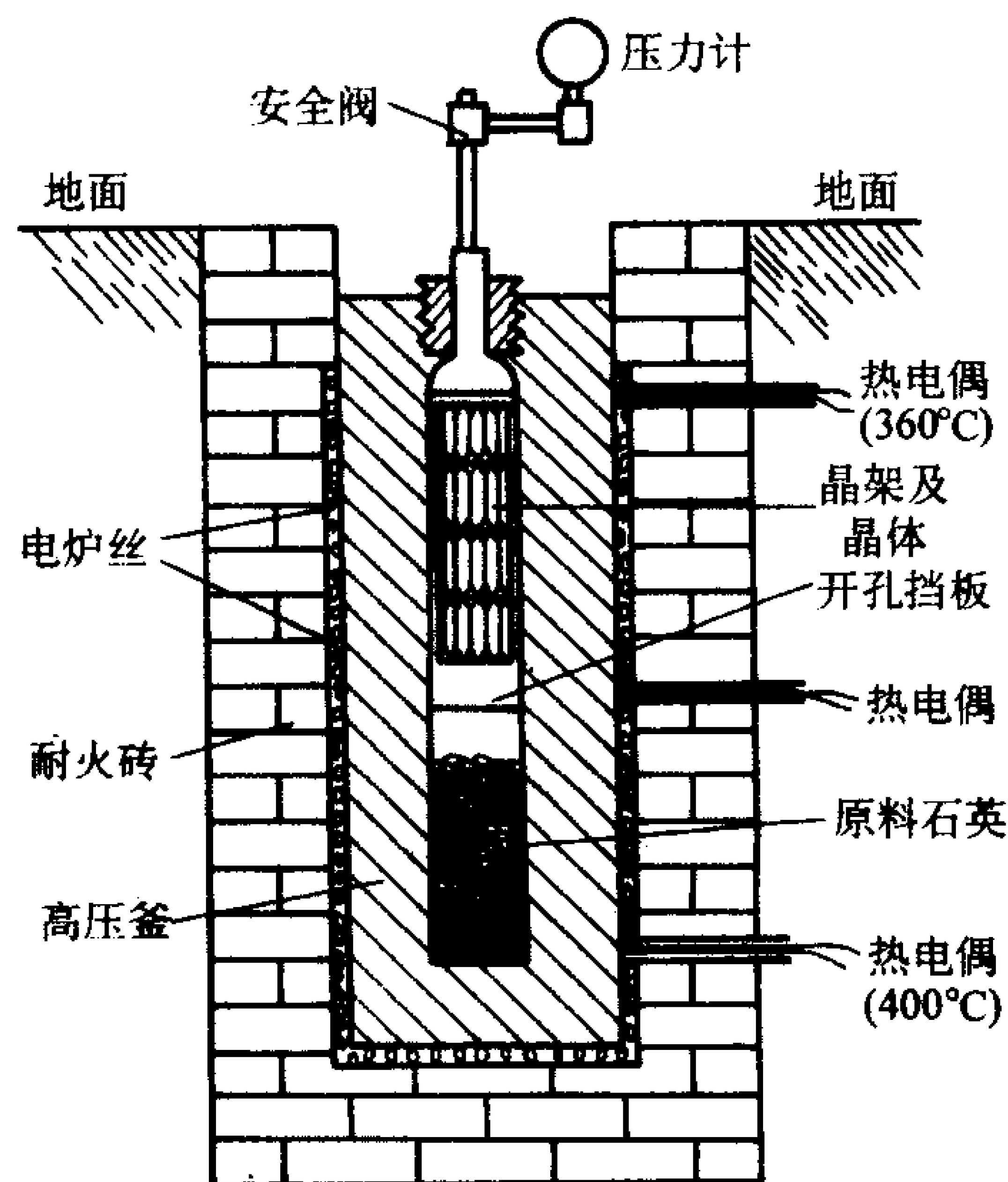


图 6.5-48 压电水晶生长装置示意图

3.1.4 晶体的主要应用

压电水晶具有优良的压电效应，机械品质因数 Q_m 可高达 $10^5 \sim 10^6$，力学性能良好，频率和温度稳定性较高，熔点高达 1 750℃，很难溶于水，由于这些优点，所以虽然水晶是老的压电材料，但是直到今天仍然广泛使用，并且有所发展，水晶作为压电材料多数用来作为标准频率控制的振子、高选择性（多属高频窄带通）的滤波器以及高频超声换能器等等，世界上第一个压电换能器就是郎之万采用压电水晶制作的发射型水声换能器。

3.2 ZnO 晶体

3.2.1 晶体结构

20 世纪 60 年代以来，人们陆续发现了许多晶体既具有半导体特性，也具有压电性，例如元素晶体 Se 和 Te；Ⅱ－Ⅵ族化合物 ZnO、GdS、ZnS、GdSe 等；Ⅲ－Ⅴ族化合物 GaAs、InSb 等；还有三元化合物如 Ag_3AsS、$GdGeAs_2$ 以及掺杂的 $BaTiO_3$ 和某些含铅系压电陶瓷等等，种类很多。Ⅱ－Ⅵ族和Ⅲ－Ⅴ族化合物多属于闪锌矿型结构和纤锌矿型结构，分别如图 6.5-49 和图 6.5-50 所示。

闪锌矿型结构属立方晶系，点群 3 m，如 GaAs 和 CdTe；纤锌矿型结构属六角晶系，点群 6 mm，如 CdS 和 ZnO。ZnO 的 $a_0 = 0.324\ 3$ nm，$c_0 = 0.702$ nm。

3.2.2 晶体的缺陷与性能

这些压电半导体不是铁电体，它们压电效应的研究主要有等效电荷理论模型，即它们压电效应的强弱与原子量之间有一点联系，实验证实，Zn、Cd 与 O、S 等组成的Ⅱ－Ⅵ族

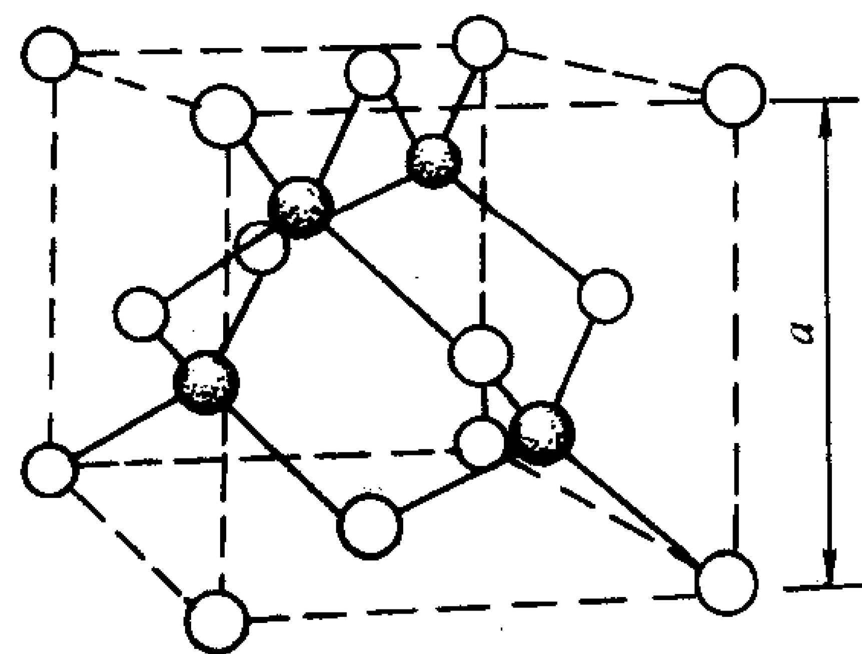


图 6.5-49 闪锌矿型晶格结构（黑球和白球分别代表两种元素）

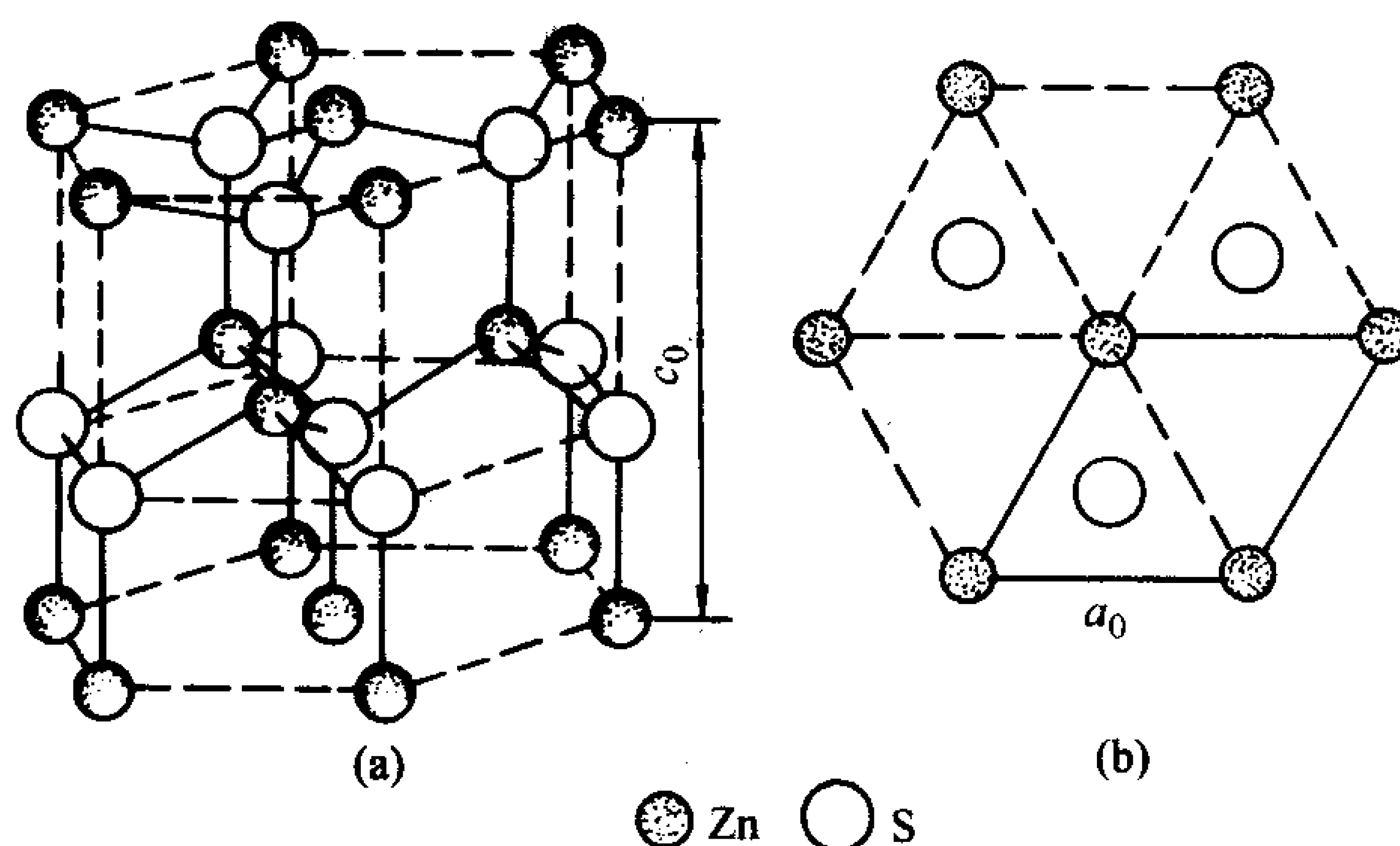


图 6.5-50 纤锌矿型晶格结构。(a) 包括三个单胞的六角柱大晶胞，实线表示化学键；(b) 沿 [0001] 方向垂直往下看的原子排列图，实线表示一个单胞的面积

表 6.5-18 Ⅱ－Ⅵ族化合物半导体离子等效电荷值

$n=$	ZnTe 0.066	ZnSe 0.10	ZnS 0.27	ZnO 1.32
$n=$	CdTe 0.08	CdSe 0.68	CdS 0.90	压电效应增强

金属原子量增加（↓）；非金属原子量减小（→）

化合物，压电效应的强度随Ⅱ族元素原子量的增加而增加，并随Ⅵ族元素原子量的增加而减小，有人设计了一个基本的原子模型，假定在弹性形变中化学键长度不变，经过简单计算可得出，在这些压电半导体化合物中，压电应变常数和“等效原子电荷”之间的简单关系。计算所得到的等效原子电荷值是一个电子电荷的几分之一或稍大于一个电子电荷。这个结果说明，这些化合物主要但不是纯粹的离子晶体，即键合有一定程度的共价性，这与实际情况是相符的。表 6.5-18 示出了这些化合物中的离子等效电荷值。表示出了纤锌矿型结构压电半导体的压电性能参数。表 6.5-19 和表 6.5-20 示出了这些化合物的半导体特性。

表 6.5-19 纤维锌矿型结构压电半导体的性能

材料	耦合系数				介电常数				密度 /g·cm^{-3}
	h^5_{33}	h^6_{31}	h_{15}	h^5	$\varepsilon^2_{33}/\varepsilon_0$	$\varepsilon^5_{33}/\varepsilon_0$	$\varepsilon^1_{11}/\varepsilon_0$	$\varepsilon^3_{11}/\varepsilon_0$	
ZnO	0.48	0.182	0.196	0.38	10.9	8.45	8.5	8.16	5.68
CdS	0.262	0.119	0.188	0.154	10.3	9.53	9.35	9.02	4.82
CdSe	0.194	0.084	0.130	0.124	10.6	10.2	9.70	9.53	5.68
AlN	0.30			0.20	9.3	8.5			3.26

续表 6.5-19

材料	d_{33}	d_{31}	d_{15}	C_3^S	C_{11}^S	C_{14}^S	C_{66}	v_{T3}	v_{T5}
	10^{-12}C/N			10^{10} Pa				m/s	
ZnO	12.4	-5.0	-8.3	21.1	21.0	4.25	4.43	6 400	2 345
CdS	10.3	-5.2	-14.0	9.38	9.07	1.50	1.63	4 500	1 800
CdSe	7.8	-3.9	-10.5	8.35	7.40	1.32	1.44	3 860	1 540
AlN	5			34				10 400	

表 6.5-20 压电半导体的物理特性

材料	熔点/℃	禁带宽 E_g /eV	迁移率/$cm^2\cdot(V\cdot s)^{-1}$	
			电子 μ_n	空穴 μ_p
ZnO	2 000	3.3	180	
ZnS	1 850	3.6	140	
ZnSe	1 500	3.6	200	15
ZnTe	1 240	2.1	100	7
CdS	1 475	2.4	150	15
CdSe	1 250	1.7	500	
CdTe	1 090	1.4	600	100
GaAs	1 237	1.35	8 000	700

3.2.3 晶体的制备

目前用来作压电换能器的 ZnO 薄膜大都是采用溅射工艺来制备的，溅射的原理是利用正离子轰击靶子（阴极）材料，使靶子材料的原子迁移到衬底上，并淀积成薄膜，ZnO 的溅射系统又分为二级溅射和三级溅射两种。

ZnO 单晶用水热法合成的效果比较好，生长过程中可以进行各种掺杂。在高压釜内采用双层银桶的装置，用自发结晶小粒［0001］或［1010］切片籽晶，在 30～40 d 内，可生长 60 g 重的 ZnO 单晶，生长时可以控制在 1 100 atm，结晶温度 375～380℃，溶解区与生长区之间的内部温差为 10～15℃，添加 KOH 等作为助溶剂。用气相反应法也可以生长 ZnO 单晶，不过尺寸比较小。

中国科学院上海硅酸盐研究所在 20 世纪 70 年代就开始用水热温差法生长 ZnO，曾系统的研究了溶液碱度对 ZnO 生长的影响，在 KOH 浓度为 2～4mol/L 时，生长温度为 350～380℃，温差为 30～40℃，充填度为 80%时，生长出的晶体为尖锥状，所显露的面族有六方锥（$10\bar{1}1$）ρ 六方柱 a {$10\bar{1}0$} 和单面 {$000\bar{1}$}，各个晶面族的显露与溶液的碱度密切相关，正极面 {0001} 比负极面 {$000\bar{1}$} 生长速率快，当溶液中加入 LiOH 后，正、负极面生长速率有明显的改变。

3.2.4 晶体的主要应用

这些半导体压电晶体用途很广泛，作为半导体材料，可以制造各种光电导、集成电路、晶体管等半导体器件；在激光技术方面也有着重要的应用。在压电领域主要用来制作高频换能器和超声放大器方面的器件。它们在高频超声以及直至 300 MHz 以上的微波声学的体声波和表面声波方面有着重要的应用。在制作如宽带延迟线、声光调制器等高频超声换能器时，主要利用晶体的压电效应；而制作放大器，出了利用压电效应，还需利用晶体的半导体特性。表 6.3-21 示出了它们具体应用时的一些物理参数。

表 6.5-21 压电半导体晶体应用时的一些物理特性

材料	φ	模式	h	典型谐振频率/GHz	转换损耗/dB
CdS	0°	厚度伸缩	0.12～0.15	0.1～1	2.8
				1～2	6～12
	39°	厚度剪切	0.14～0.17	0.1～1	5～13
ZnO	0°	厚度伸缩	0.15～0.25	0.1～1	1～4
				1～2	3～6
	90°	厚度剪切	0.12～0.18	0.1～3	
AN	0°	厚度伸缩	0.15	1～2	10～12

3.3 α-$LiIO_3$ 晶体

3.3.1 晶体结构

α 碘酸锂（α-$LiIO_3$）晶体是具有旋光、热释电、压电、激光倍频、电光等效应的极性晶体。碘酸锂有两种同质异构体：六角 α-$LiIO_3$ 和四方 β-$LiIO_3$，点群分别为 6 和 4/m，两者的物理性质很不同。α-$LiIO_3$ 有两种构型即 L 型和 D 型，分别对应于左、右旋光性，两种构型都属于同一空间群 $P6_3$，晶格常数为 $a = 0.548$ nm，$c = 0.517$ nm，图 6.5-51 示出了 L 构型的单胞立体图。碘酸盐一类的晶体属于共价键型，不是铁电体，不存在内部电场，所以有较强的抗光性。

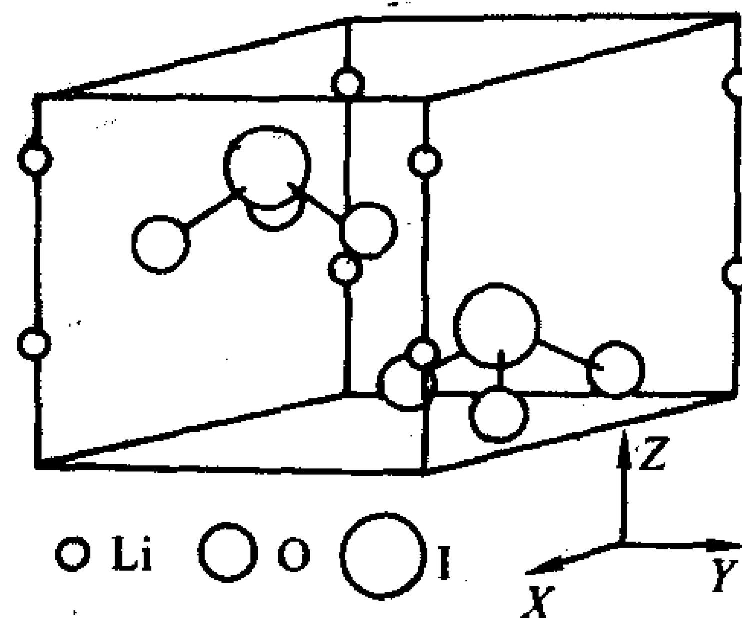


图 6.5-51 α 碘酸锂（L型）的绝对构型：正极方向与 + Z 方向一致

3.3.2 晶体的性能与应用

α 碘酸锂是离子电导晶体，它的导电方式是间隙离子从一间隙空位直接跃入另一间隙，相当于间隙离子 Li^+ 在沿着 Z 轴方向而略有曲折的轨道中运动。另一种可能存在的导电方向是间隙离子 Li^+ 沿 Z 轴方向不断跃入 Li 的空位。沿 Z 轴其电阻率和电容率均随温度和频率而变，如图 6.5-52 所示。

α 碘酸锂晶体有很好的压电效应，它具有较高的机电耦合因素，低的声表面波速度和低的延时温度系数的特性，晶体的部分性能数据如下：$k_t = 0.51$，$k_{15} = 0.60$，$e_{33} = 1.03$ C/m^2，$e_{15} = 0.85$ C/m^2，$\varepsilon_{33}^S/\varepsilon_0 \approx 6$，$g_{33} = 322 \times 10^{-3}$ V·m/N。该晶体是制作高频（约 10 MHz）宽带超声延迟线的极好材料，

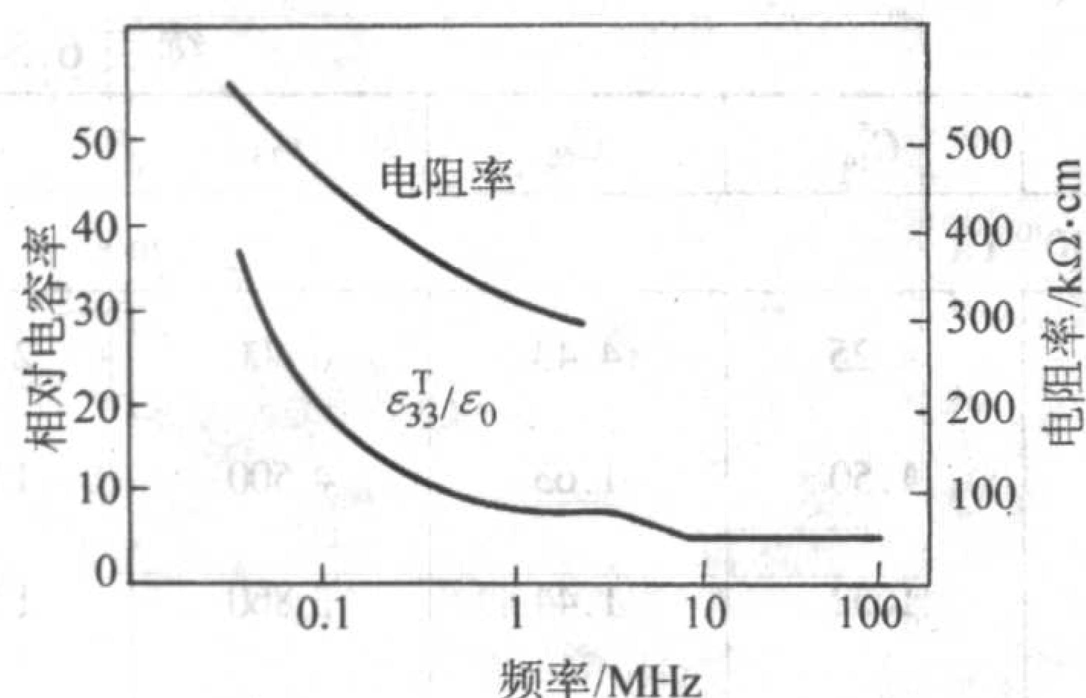


图 6.5-52 沿 Z 轴 α 碘酸锂晶体电容率和电阻率与频率的关系

尤其是 Z 切的晶体适合于作声表面波材料。

3.3.3 晶体的制备

α-$LiIO_3$ 单晶的溶解度系数很小，且为负值，所以一般采用恒温蒸发法从饱和水溶液中培育单晶，所用装置如图 6.5-53 所示。为了避免晶体生长时出现四方 β-$LiIO_3$ 晶体，按照图 6.5-54 所示的溶解度曲线，一般要求在稍高的温度生长 α-$LiIO_3$ 单晶，如 70℃，并控制溶液的 pH 值为 7，并且采用 Z 切晶片作籽晶。单晶生长的具体形态如图 6.5-55 所示。

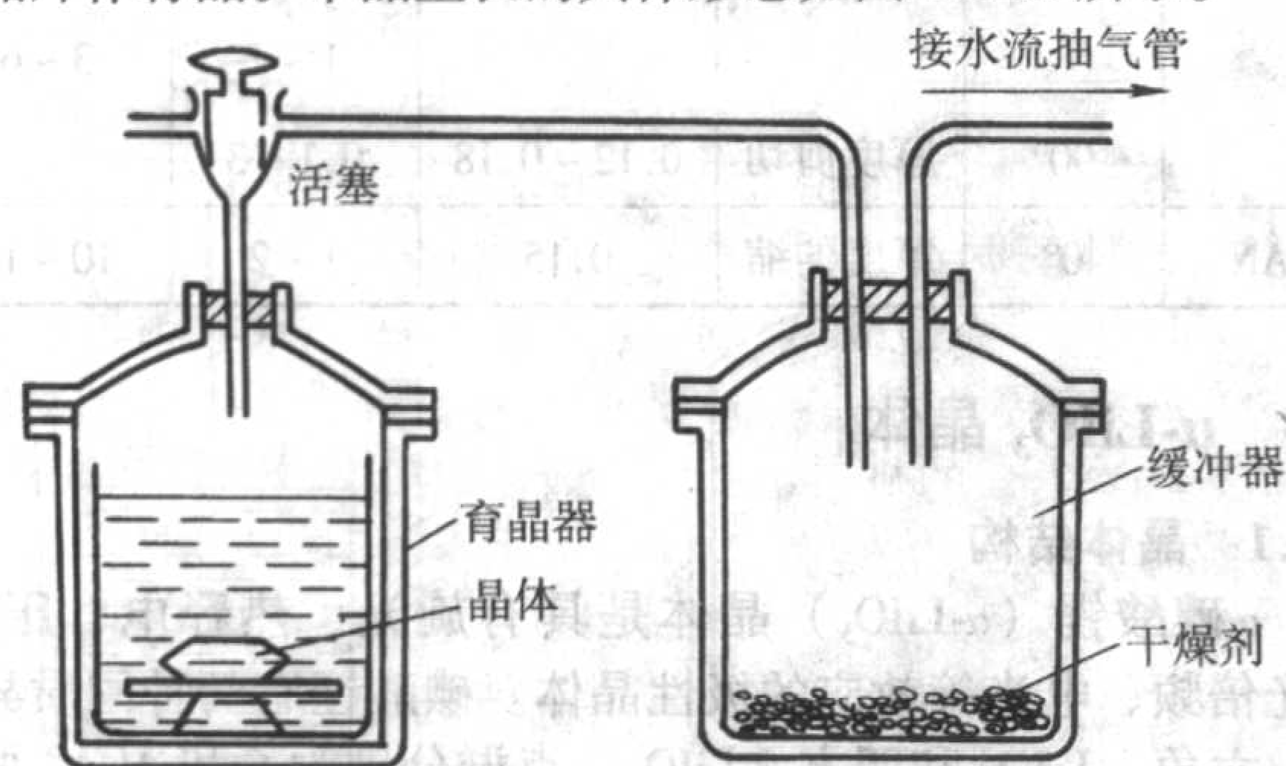


图 6.5-53 α 碘酸锂晶体的减压蒸发法育晶装置

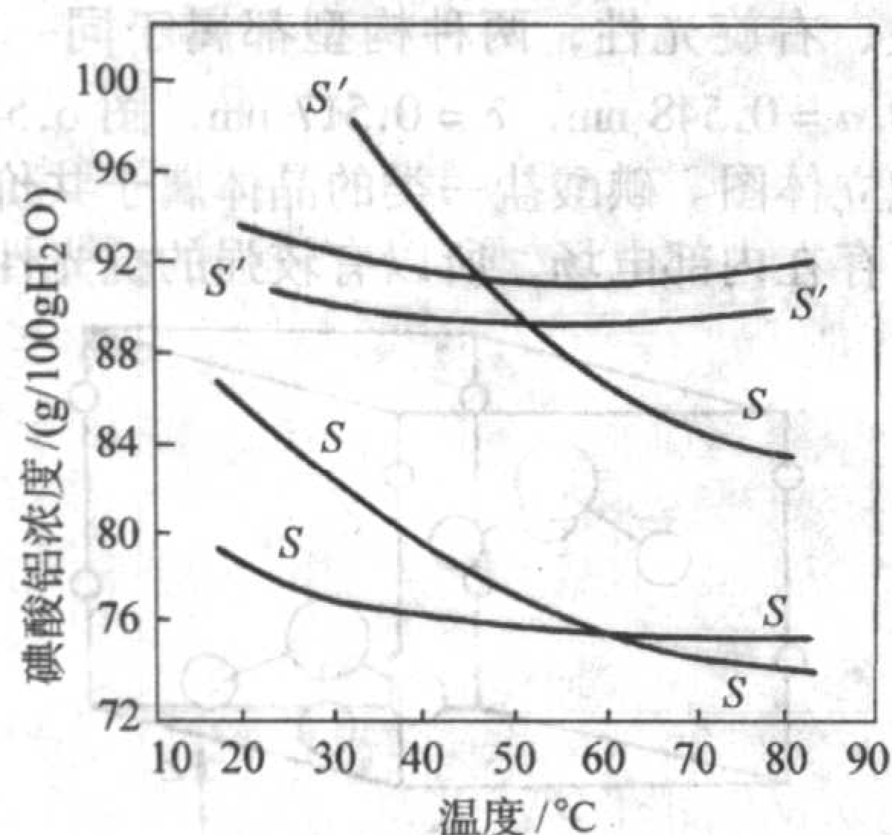


图 6.5-54 α-$LiIO_3$ 和 β-$LiIO_3$ 晶体在水溶液中的溶解度曲线和过饱和度曲线

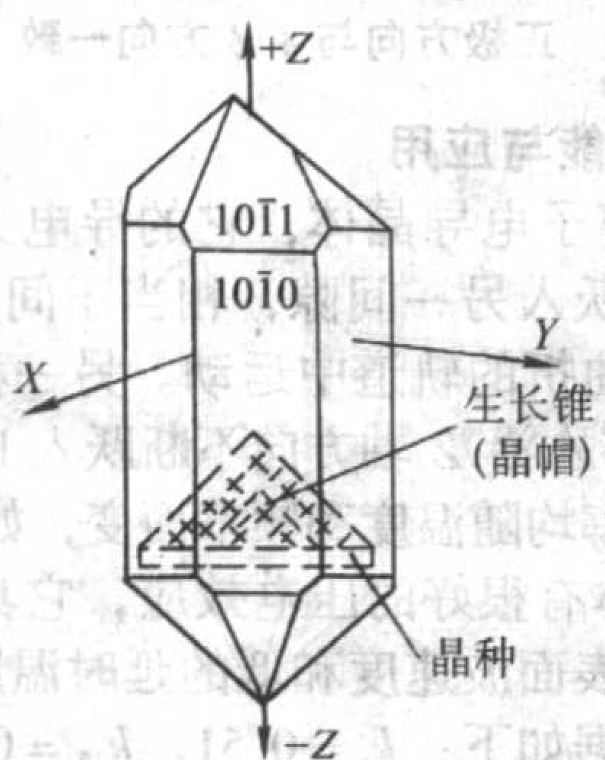
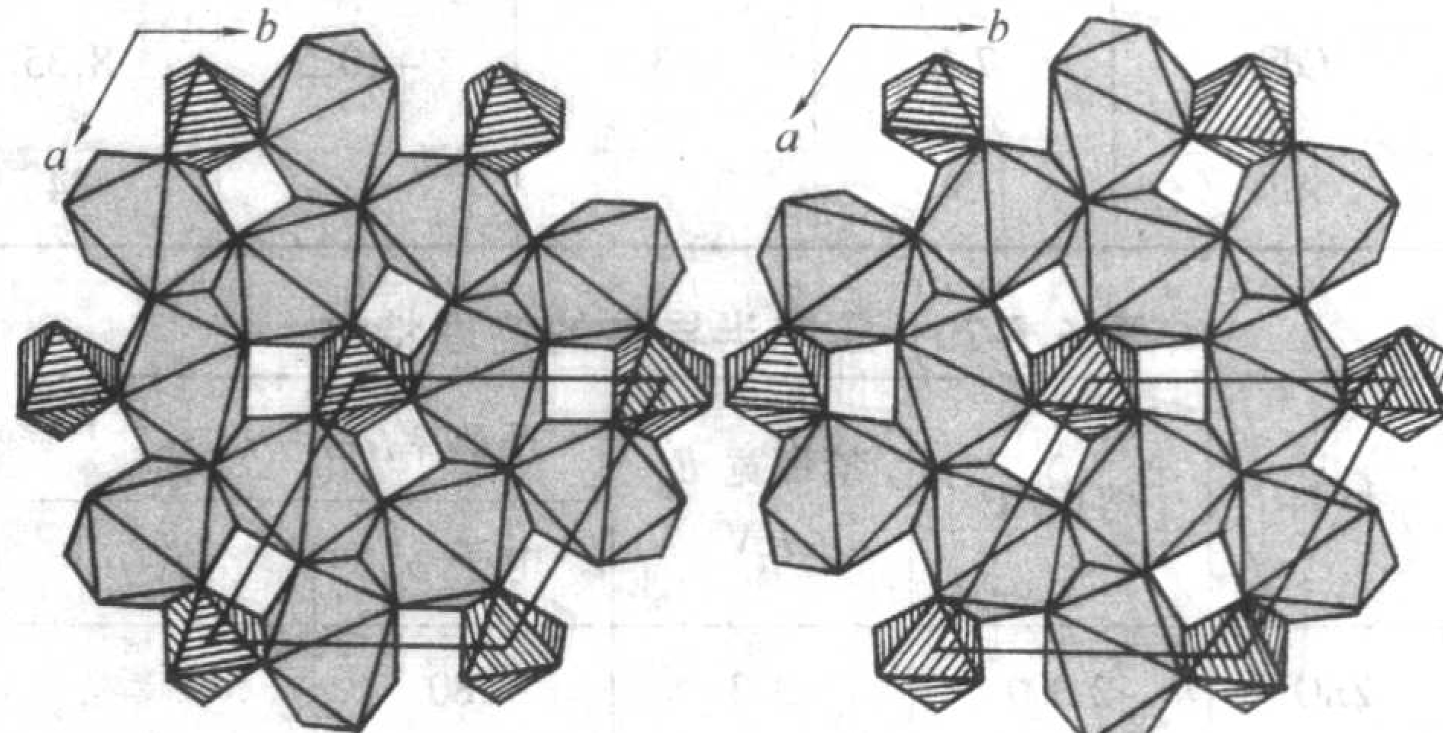


图 6.5-55 α-$LiIO_3$ 晶体的生长形态

3.4 LGS 晶体

3.4.1 晶体结构

硅酸镓镧（$La_3Ga_5SiO_{14}$，LGS）晶体属三方晶系，32 点群，是最先研究的一种激光晶体，后来又发现了其优良的压电性能。晶格常数为 $a=0.817\ 83$ nm，$c=0.510\ 14$ nm。LGS 晶体同压电水晶一样，也有左旋和右旋晶体之分。



(a) 氧多面体绕 c 轴逆时针旋转　(b) 氧多面体绕c轴顺时针旋转

图 6.5-56 LGS 晶体沿 c 轴看的氧多面体连接结构示意图

3.4.2 晶体的缺陷与性能

表 6.5-22 LGS 晶体与压电水晶的物理性能对比

物理性能	石英	LGS
熔点/℃	1 610	1 470
相变点/℃	573.3	无
莫氏硬度	7	6.6
质量密度/$g\cdot cm^{-3}$	2.648	5.754
热胀系数/$10^{-6}K^{-1}$		
α_{11}	7.1	5.1
α_{33}	13.25	3.6
机电耦合因数 K^2/%		
BAW	0.65	2.2
SAW	0.14	0.3
频率常数 AT 切型 /kHz·mm	1 661	1 380
声速 SAW/$m\cdot s^{-1}$	3 160	2 400
压电应变常量/$10^{-12}C\cdot N$		
d_{11}	-2.3	-6.2
d_{14}	0.67	5.4
弹性顺度常量/$10^{-12}m^2\cdot N^{-1}$		
s_{11}	12.77	8.75
s_{33}	9.6	5.31
s_{12}	-1.79	-4.02
s_{13}	-1.22	-1.88
s_{44}	20.04	21.99
s_{66}	29.12	25.54

表 6.5-23 LGS 晶体不同压电振动模式的谐振器的预期参数

参数	振动模式			
	弯曲	长度伸缩	面切变	厚度剪切
频率范围/kHz	10~1 000	250~1 000	400~2 000	1 000~150 000
谐振间隔/%	0.01~0.4	0.5~0.9	0.2~0.4	0.7~1.1
动态电感/H	5~100	0.3~6	0.1~10	$(0.01\sim6)\times10^{-3}$

续表 6.5-23

参数	振动模式			
	弯曲	长度伸缩	面切变	厚度剪切
二级频率温度系数 $/10^{-5}K^{-2}$	4.5～10	5～8	4.5～8	4～6
动态电阻/Ω	100～2 000	25～500	5～200	1～150

表 6.5-24 LGS 晶体滤波器的电学性能

产品名称	频率 F_0	带宽		通带波动	阻带衰减		插入衰减	工作温度范围	外形尺寸
	MHz	dB	kHz	dB	dB	kHz	dB	℃	mm
LGS 478	5.34	3.0	±22	1.5	80	35	2.0	-60～+85	1×23×53.0
LGS 500-1	10.7	3.0	±25	2.0	80	65	2.0	-60～+85	5.0×14.0×19.0
LGS 500	18.5	3.0	±50	2.0	80	125	2.0	-60～+85	5.0×14.0×19.0

LGS 晶体的物理性能与水晶相比无相变点，机电耦合系数比石英的大，表 6.5-22 示出了其与水晶的物理性能比较。用它制成的压电谐振器的动态电感比石英的同类产品低 2～3 倍；密度比水晶大 2.2 倍，可以生产厚度切变和面切变的谐振频率更低的超声器件。对其性能预期的一些谐振参数示于表 6.5-23。开发出来的 LGS 晶体单片滤波器，频率范围为 5～18.5 MHz，通带宽度为 0.3%～0.8%，表 6.5-24 示出了 LGS 滤波器的电学性能，从表上所列数据可以看出，它可以代替压电水晶滤波器，而且工作范围更宽，体积更小。

3.4.3 晶体的制备

LGS 晶体熔点约 1 470℃，无相变点，可用提拉法生长，采用纯度为 99.99%的氧化镧、氧化硅和金属镓为原料，预热，并在含氧的气流中使整个物质处于氧化状态进行燃烧。燃烧后的氧化物采用铱坩埚，进行提拉法生长，生长环境为惰性气氛，晶体生长结束后缓慢降温，并退火。

3.4.4 晶体的主要应用

LGS 晶体是一种很有潜力的压电材料，用它制成的压电元器件具有良好的互补性能，可广泛的应用于谐振器及滤波器方面。它的机电耦合系数大大超过压电水晶，而在低损耗、低相位噪音及缩小体积方面也具有优越性。

3.5 四硼酸锂（$Li_2B_4O_7$）晶体

3.5.1 晶体结构

$Li_2B_4O_7$ 晶体是 20 世纪 80 年代发展起来的一种压电单晶，$Li_2B_4O_7$ 晶体属于四方晶系，点群为 $C_{4V}-4$ mm 空间群 $C_{4V}^{12}-I4_1cd$，晶胞参数 $a=0.947$ nm、$c=1.026$ nm，晶体中的结构基元为 $[B-O_3]^{3-}$ 三角形，氧四面体是偏斜的，二次对称轴（L_2）与晶轴 c 斜交，所以 B 在 c 轴方向不是均匀对称分布，这就造成了晶体的极性，c 轴为极轴。$Li_2B_4O_7$ 晶体结构沿 c 轴方向的投影示于图 6.5-57。

3.5.2 晶体的缺陷与性能

LBO 晶体的机电耦合系数 $k_{33}=0.42$，介电常数 ε_{11}^T 和 ε_{33}^T 分别为 9.33 和 10.2。显然，晶体的介电常数较小，因此用作 SAW 高频器件的基片材料，具有很大的应用潜力，其压电性能见表 6.5-25。

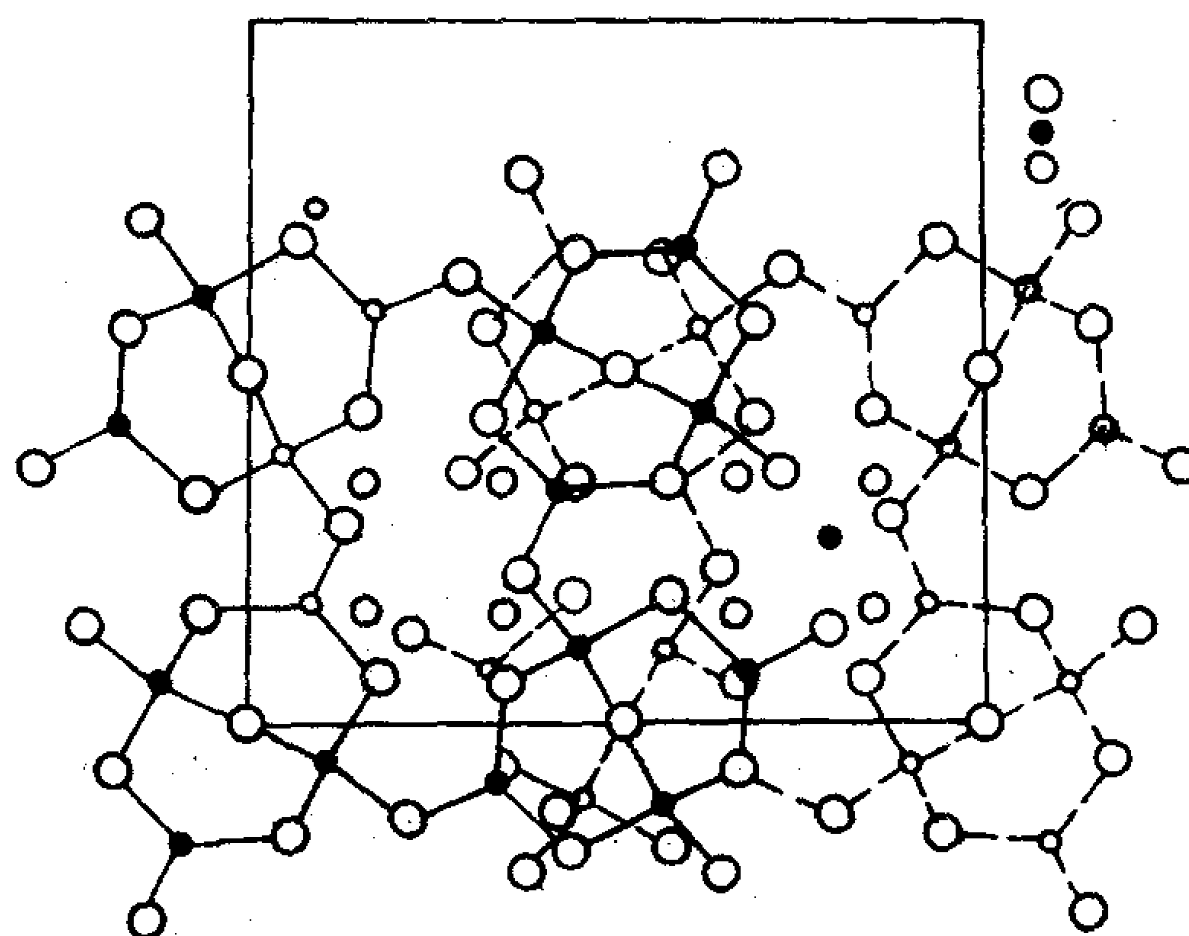


图 6.5-57 $Li_2B_4O_7$ 晶体结构沿 c 轴方向的投影图

表 6.5-25 LBO 晶体的压电性能

介电常数	ε_{11}^T	9.33
	ε_{33}^T	10.2
压电系数/$C\cdot m^{-2}$	d_{33}	0.94
弹性常数/10^{11} Pa	C_{11}^E	1.35
耦合系数	k_{33}	0.42

3.5.3 晶体的制备

$Li_2B_4O_7$ 晶体的熔点为（917±2）℃，一般采用提拉法和下降法进行生长，由于熔体的黏度大，影响了熔体的对流和扩散，晶体生长的排杂也比较困难，因此对原料的纯度要求比较高（>99.99%）。

采用熔体提拉法生长时，当晶体直径大于 40 mm 后，经常在晶体的中心部位出现沿着生长方向的芯状物俗称之为生长核芯，芯状缺陷的形成主要是因为熔体的黏度大，杂质（Fe、Ca、Al、Ba、Mg 等）的介入形成的，随着晶体直径的加大，中心部位熔体的对流和扩散速率缓慢造成的，所以用提拉法生长大直径的晶体时很容易产生生长芯缺陷。

采用坩埚下降法生长时，首先合成 $Li_2B_4O_3$ 原料，用高纯原料 Li_2CO_3 与 $B_2B_4O_3$ 在水中反应形成 $Li_2B_4O_3$，加温使溶液过饱和析出的 $Li_2B_4O_7$ 粉料烘干，再将粉料用 10 MPa 压机压成与坩埚直径相同的料锭，装入铂坩埚中。

3.5.4 晶体的主要应用

$Li_2B_4O_7$ 晶体具有较高的声表面波有效耦合系数，其机电耦合系数是压电水晶的十倍。是声表面波（SAW）和体波（ABW）器件的温度补偿型基片材料，特别适用于高频和超高频，低插入损耗的带通滤波器，宽频带压控振荡器以及其他传感器等，它一直被认为是综合性能优良的声表面波（SAW）基片材料，适用于高频小型化器件的设计和制作，在现代移动通讯、卫生定位系统等方面有着广泛的应用前景。

3.6 磷酸铝（α-$AlPO_4$）和 $GaPO_4$ 晶体

3.6.1 晶体结构

α-$AlPO_4$ 晶体属于正磷酸盐类，晶体结构与水晶相似，属三方晶系，空间群为 $D_3^4-P3_12_1$，晶体中有两种负离子配位多面体，一种是 $[P-O_4]^3-$ 四面体，一种是 $[Al-O_4]^{5-}$ 四面体，（各占 1/2），四面体的结晶方位与水晶中的 $[Si-O_4]^{4-}$ 四面体的结晶方位相同，这两种四面体的二次对称轴与晶轴 C 相交约为 17°（常温）。四面体的顶角对向负极轴 $-\chi$（$11\bar{2}0$）。四面体的面与正极面 $+\chi$（$11\bar{2}0$）近于平行。三个极轴分别与晶轴 a_1、a_2、a_3 相对应。$[Al-O_4]^{5-}$ 四面体

中 Al－O键为0.173 27 nm及0.174 52 nm，$[P-O_4]^{3-}$四面体中P－O键为0.151 24 nm及0.151 94 nm，常温下Al－O－P夹角为142.6°及142.9°。

$GaPO_4$晶体与$AlPO_4$属于类质同构晶体，与水晶相似，也属三方晶系。

3.6.2 晶体的缺陷与性能

由于α-$AlPO_4$机电耦合系数比水晶大，所以除AT、BT切型与水晶相近似之外，其他切型均比水晶的温度系数灵敏度都高。用α-$AlPO_4$制成的滤波器其带宽比水晶同类产品大两倍，适于制作体波和声表面波器件。还可以用于制作压控振器，温度补偿器和振荡器等，α-$AlPO_4$晶体的物理性能见表6.5-26，$GaPO_4$晶体的机电耦合系数比同类型的$AlPO_4$和水晶都要大，而且不存在拐点。

表6.5-26 α-$AlPO_4$晶体的物理性能

项目	性能
晶格点族	32
密度/g·cm^{-3}	2.618
$\alpha-\beta$转换点/℃	581
晶格常数（20℃）/nm	$a=0.494\ 276$ $c=1.097\ 37$
线膨胀系数/10^{-5}/K^{-1}	$a_1=a_2=1.59\pm0.06$ $a_3=-0.09\pm0.11$
压电应力变常量/10^{-12}C·N^{-1}	$d_{11}=-3.33$ $d_{14}=1.55$
压电应变常量/C·m^{-2}	$e_{11}=-0.30$ $e_{14}=0.13$
弹性刚度矩阵元/10^{11}Pa	$c_{11}^E=0.640$ $c_{33}^E=0.858$ $c_{44}^E=0.432$ $c_{66}^E=0.284$ $c_{12}^E=0.072$ $c_{13}^E=0.096$ $c_{14}^E=-0.124$
弹性顺度矩阵元/10^{-12}m^2·N^{-1}	$s_{11}=17.3$ $s_{33}=12.0$ $s_{44}=26.5$ $s_{66}=40.2$ $s_{12}=-2.8$ $s_{13}=-1.6$ $s_{14}=5.8$
电容率（相对值）	$\epsilon_{11}=5.88$ $\epsilon_{33}=\epsilon_{11}^S$
耦合系数 k/%	8.1（BC） 13.2（BT） 15.8（AC） 14.9（AT）
频率常数/kHz·mm	1 420（AT） 2 160（BT）

3.6.3 晶体的制备

1982年E.D.koeet，R.A.Laudise系统的研究了生长α-$AlPO_4$体系的PVT间关系，在$H_2O-H-H_3PO_4-AlPO_4$体系中当H_3PO_4浓度为7.58 mol/L，填充度（f_1）为70%～93%，温度为150～500℃，压力为68.9 MPa与充填度恒定（f_1）时，溶解温度系数（$\partial S/\partial T$）通常为负值。E.Philippot等研究了$AlPO_3$在H_2SO_4，HCE和H_3PO_4三种溶液中的溶解度曲线斜率均相似，在H_2SO_4溶液中溶解度最高，在H_3PO_4溶解中溶解度最低，在HCl溶解中溶解度居两者之间，在温度为180～300℃之间时，用这三种溶剂都比较好，由于$AlPO_4$的溶解度为负温度系数，籽晶是放在下部温度高的区域，营养料是放在上部低温区，虽然α-$AlPO_4$的溶解度温度系数为负值，但是它仍有足够的溶解度可用水热法进行生长，在不同的压力条件下，在7.58 mol/L H_3PO_4溶液中溶解度对数与绝对温度呈倒数关系。用H_2SO_4作溶剂时对$AlPO_4$的溶解度比用H_3PO_4时的溶解度为高，同时也解决了用H_3PO_4溶液时溶解度小，在高压釜达到热平衡之前对籽晶发生溶解的难题，因为籽晶过度溶蚀会导致晶体中缺陷的形成和生长溶液进人被溶蚀的孔隙中形成液体包裹物，影响了晶体的质量和性能。α-$AlPO_4$晶体用水热法生长采用的生长容器是与水晶生长相同的立式高压釜，是用水热温差法进行生长的。用与人工水晶相似的温度、压力和温度梯度进行生长，籽晶的各向异速异常明显，例如当充填度为60%～80%，温差为5～50℃，结晶温度为250℃和300℃时，生长速率为0.08～0.18/d。α-$AlPO_4$晶体与水晶相似，其结晶形态与水晶不完全相同，主要表现在柱面族 m $\{10\bar{1}0\}$ 显露较小，菱面族 π $\{10\bar{1}2\}$、π $\{01\bar{1}2\}$ 面族顽强显露，晶体外貌呈棱锥状。

1992年E.Philippot等采用慢加热（SHT）法和垂直温差法（VTG），在硫酸和磷酸介质中研究$GaPO_4$晶体生长，在H_2SO_4溶液中以$AlPO_4$作籽晶采用异质同构生长方法，首先在$AlPO_4$晶片上外延生长出$GaPO_4$膜，以此作为籽晶，然后将外延的$GaPO_4$膜作为籽晶再在H_3PO_4溶液中进行生长，从晶体生长机理角度分析，Al^{3+}与Ga^{3+}的离子半径相近，配位数相同，在$AlPO_4$和$GaPO_4$晶体中都是以$[Al-O_4]^{5-}$四面体和$[Ga-O_4]$四面体相互联结，形成与水晶中$[Si-O_4]^{4-}$四面体相互联结的形式，四面体的二次对称轴与晶轴Z相交17°（常温）四面体顶角轴指向晶体负极方向，四面体的一组面与正极面近于平行，晶体的三个极轴（X_1、X_2、X_3）相交呈120°，Z轴与X轴垂直，各族晶面的生长速率有明显的不同，$+X$（$\bar{1}\bar{1}20$）$>Z$（0001）$>Y$（$10\bar{1}0$）。用$AlPO_4$外延生长的$GaPO_4$作籽晶生长的$GaPO_4$晶体中OH′基的含量比$AlPO_4$晶体中OH′的数量低一个数量级，其机电耦合系数较高，接近16%，其热稳定性与水晶相似，晶体品质因子（Q）基本上能够满足使用要求。$GaPO_4$是一种有应用前景的压电单晶材料，当前主要的问题是选择晶体长方法和对溶剂的探索。采用异质同构籽晶生长可能是快捷可行的。

3.6.4 晶体的主要应用

α-$AlPO_4$晶体是一种有实用价值的压电单晶材料。它可以与压电水晶媲美。它具有较高的机电耦合系数和良好的机械性能。可以用于制造体波和声表面波器件，其机电耦合系数为水晶的3～4倍。1853年V.W.Jhan.E.kordes对α-$AlPO_4$进行了研究，1954年J.M.Stantey比较系统地对该种晶体的生长进行了研究，长出了沿C轴方向比较大的晶体，1975年开始在体波和声表面波器件上得到了应用。具有较好的温度特性和良好的机械性能。

近年来，$GaPO_4$晶体引起了人们的关注，由于其机电耦合系数大，有可能用来制造频带更宽的滤波器，而且因为该晶体无相变，可望用于制造高温条件下使用的滤波器和传感器。

3.7 锗酸铋（$Bi_{12}GeO_{20}$）晶体

由于Bi与Ge的比例不同，可以有多种形态的BGO，其

性能也各自有别，Bi_2GeO_{20}中Bi_{12}与GeO_{20}比例为6:1，是一种优异的电、声光材料，是制造声表面波延迟线，实时空间光调器的理想材料$Bi_2Ge_3O_9$中Bi_2O_3与GeO_2的比例为1:3，是一种声光分光晶体材料，可以用于制作声光偏转器、X射线分光光度计等，$Bi_4Ge_3O_{12}$中Bi_2O_3与GeO_2的比例为2:3，是一种有实用价值的闪烁晶体，在紫外线、X射线、γ射线、α射线以及高能电子束的激发下，发出宽带可见光，是一种有实用价值的闪烁晶体，并且在高能物理和医学（PET）等探测方面得到了广泛的应用。

3.7.1 晶体结构

$Bi_{12}GeO_{20}$晶体属于立方晶系，点群为23，a_0 = 1.014 55 nm，Ge与O构成$[Ge-O_4]^{4-}$四面体Ge-O距离为0.117 17 nm，O-Ge-O夹角为109°.47′，Bi与O构成六配位八面体$[Bi-O_6]^{9-}$，这两种配位多面体在晶体中的结晶方位决定了晶体的压电性能。

$[Ge-O_4]^{4-}$四面体的三次对称轴与晶轴电极轴平行，四面体的一个顶角指向负极面（$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$），四面体的面与正极面（111）相平行，在一个晶胞中$[Ge-O_4]^{4-}$四面体位于立方体晶胞中心和四个顶角，呈四次对称分布，$[Bi-O_6]^{9-}$八面体在晶体中的分布有两种形式，一种是周围有六个$[Ge-O_4]^{4-}$四面体，另一种是在八面体之间以顶角相联结，呈偏斜的八面体。晶体中$[Ge-O_4]^{4-}$四面体的结晶方位决定了晶体的压电性，与水晶，氧化锌等晶体相同。BGO晶体为立方对称，极轴与晶体中的三次对称轴L^3平行，故沿着极轴挤压时四面体的面显正电性，四面体的顶角显负电性，显然，晶体的压电性与$[Ge-O_4]^{4-}$四面体的结晶方位是息息相关的。

3.7.2 晶体的性能与应用

BGO晶体具有压电效应、电光效应、光电导效应和旋光效应，其压电常数λ_{14} = 0.99 C/m²，相对电容率$\varepsilon_{11}^{t}/\varepsilon_0$ = 38.7，介电损耗为10^{-4}量级，BGO能够产生理想的纯振动模式，[110]晶片可制成厚度剪切模式的换能器，耦合系数$k_{15}\approx24\%$，[111]晶片制成厚度伸缩式换能器，耦合系数$k_{15}\approx16\%$。

BGO晶体也是一种性能优良的传声材料，SAW速度较低，适用于长延迟的计时器件，由于BGO对称性高，其传播几乎为各向同性，有利于制造环绕式延迟线，可以实现SAW沿基片螺旋形轨迹传播，也可以使延迟线的有效长度比基片的物理长度长许多倍，用BGO晶体制造的延迟线性能，见表6.5-27。BGO是一种具有多功能的单晶材料，还可以用来制造时空光调制器高灵敏度读写体积全息照像存储和程序控制以及保密通讯、数字信号等相关器件，其光学性能在外电场作用时会产生双折射效应。

表6.5-27 BGO单晶的声表面波性能

切型/传播方向	SAW速度 v_s/m·s^{-1}	耦合系数 k_2/%	延迟测试系数 TCD/10^{-6}K^{-1}
(001) / [110]	1 681	1.3	约120
(111) / [110]	1 708	0.7	
(100) / [001]	1 620	0.85	约130

3.7.3 晶体的制备

BGO晶体生长通常采用两种方法，一种是提拉法，一种是下降法。提拉法采用铂坩埚和[100]或[110]的籽晶，生长温度梯度为30~40℃/cm，生长直径为20~30 mm，转速为30~50 r/min，拉速3~4 mm/h。晶体形态决定于籽晶取向，生长时的物理化学条件也有一定的影响，如[$\bar{1}$00]方向的籽晶生长出的晶体呈八边形长柱体，显四次对称，所显露的晶面为两个四方柱面族{110}和{100}；用[$\bar{1}\bar{1}$0]方向的籽晶生长晶体时则出现二次对称，显露的晶面为两个四方柱{001}和{100}，还有四方锥面{$\bar{1}\bar{1}$2}；用[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]方向的籽晶生长的晶体显三方六边形柱体，显三次对称，显露的晶面为四方柱[$\bar{1}$10]，六方锥（$\bar{1}\bar{1}$2）{0$\bar{1}$1}和两族锥面。各族晶面的显露程度与籽晶的转速、拉速和温度梯度有关，当这些工艺参数变化时，虽然用同一种取向的籽晶，但是所生长出晶体各个面族显露程度也是不同的，能够充分的显示在晶体结晶形态的变化上，这些俗称之为晶体的生长习性。

3.8 压电晶体的结构与形成机理

随着对压电晶体的研究与开发，对压电晶体结构与生长机理的认识在逐步深化，概括起来有以下几个方面。

1）晶体中负离子配位多面体的的结晶方位与极轴的对应关系　压电晶体中负离子配位多面体的结晶方位与晶体的极轴有相互对应的关系，配位四面体的三次或二次对称轴与极轴相平行，四面体的顶角对向极轴的正极面，四面体的面与负极面相对应，三配位三角形的三次对称轴方向不是对称分布的，在负离子层中间阳离子不是在层中央而是偏向正极方向。

压电晶体中的负离子配位多面体的结晶方位和形状决定晶体的压电性，由于铁电晶体具有相变和自发极化，则晶体压电性与负离子配位多面体结晶形态与结晶方位关系内容更加丰富，以$BaTiO_3$晶体为例，晶体中$[Ti-O_6]^{8-}$八面体结晶方位，形状与晶体相变息息相关，立方相中$[Ti-O_6]^{8-}$八面体为正八面体，八面体的三个四次对称轴与晶轴a、b、c相平行，位于八面体中央沿a、b和c轴对称分布。晶体没有压电性。四方相八面体沿c轴拉伸，八面体的四次对称轴与c轴平行。八面体的两个二次轴分别与晶轴a、b平行。晶体显压电性极轴为c，斜方晶系$BaTiO_3$中$[Ti-O_6]^{8-}$八面体中的Ti沿着a轴位移，八面体形变二次对称轴与晶轴a（L_2）相平行，Ti^{4+}沿a轴不对称分布，a轴为极轴。从铁电晶体和非铁电晶体中负离子配位多面体的形状和结晶方位之间的关系，可以用负离子配位多面体生长基元理论模型来解释晶体生长、晶体结构和性能得到有机的联系。

2）压电晶体正负极面生长速率与晶体形态　极性晶体的正极面生长速率快，经常消失，负极面生长速率慢则顽强显露，正负极面生长速率差异悬殊时通常可达到3~4倍，晶体常呈尖锥状，锥顶指向正极面。

3）压电晶体生长习性　晶体的结晶形态受物理、化学条件的影响极为敏感，对溶液pH值的影响也非常明显，用水溶液和水热温差法生长晶体时，由于生长是在非受迫的条件下进行，故晶体的各个面族均可按照晶体自然的生长习性得到自由的发育，生长溶液的pH值对晶体形态有着明显的影响，例如：用水热法生长ZnO和ZnS晶体时，随着生长溶液中pH值的变化，晶体的生长形态会发生相应的改变，溶液pH值由低逐渐到高时，所生长晶体的形状可以由长柱状逐渐变为柱状，进而变成短柱状直至变为粒状。

4）晶体中的缺陷　极性晶体正、负极面生长区域内缺陷有明显的差异，人工水晶中正X区域内面缺陷明显地低于-X区域，从杂质分析的结果也可以看出：+X区内阳离子（K^+、Na^+、Al^{3+}）比明显减少，正X区OH^-比-X区却相对增多，阳离子杂质的介入促进了区域内面缺陷的发育。

5）压电晶体极性生长机理　负离子配位多面体生长基元理论模型中提出：晶体的生长基元为负离子配位多面体，显然它往正极面上叠合比往负极面上叠合容易，所以正极面的生长速率比负极面的生长速率要快。

从水晶负极面中阳离子杂质比正极面中明显多的事实，可以表明在晶体生长过程中极轴对生长是起促进作用的。从水热法生长 ZnO、ZnS 晶体，pH 值对晶体形态的影响也可以进一步阐明，用负离子配位多面体为生长基元的理论模型能够合理地解释其结晶形态的变化，与生长溶液 pH 值之间的关系，因为生长溶液中 OH^- 增多时，往正极面上叠合的概率增大，随着 OH^- 在正极面浓集，就对负离子配位多面体生长基元 $[Zn-O_4]^{6-}$、$[Zn-S_4]^{6-}$ 往正极面上叠合起到了屏蔽作用，生长基元往正极面上叠合困难增大，叠合的概率减少，故正极面随着溶液中 pH 值的逐渐增大，生长速率逐渐会减慢，最终导致正、负极面生长速率趋于相近，生长速率差异减小，另外，过饱和度对晶体形态也十分明显，在低饱溶液中基元维度小，往晶体正极面上叠合速率快，晶体呈长柱状或针状，当生长基元维度较大时（大于一个晶胞）基元本身也具有极性结构特征，正极方向往晶体负极面叠合，负极面往晶体正极面叠合，这就减小了晶体正、负极面生长速率的差异，晶体呈柱状和短柱状。另外，因为大维度生长基元往柱面叠合自由端数增多，稳定性增加，生长速率较小维度生长基元为快，晶体常呈短柱状或粒状。故在非受迫状态下，溶液的 pH 值和过饱和度对极性晶体生长形态影响十分明显，用极性晶体生长习性研究晶体生长机制是一个值得注意的重要途径。

编写：罗豪甦（中国科学院上海硅酸盐研究所）

第6章 电光晶体

研究发现，当光线在外加电场的晶体中传播时，该晶体折射率椭球的形状和方位都可发生变化，此种现象称作电光效应。其实，早在1883年Kudnt和Runtgen发现了石英晶体在外加电场作用下，除了原来的自然双折射之外，还产生另外附加的双折射率，其变化的数值和所加的电场强度成正比，即$\Delta n \propto E$。此后，在1825年和1893年，Kerr和Pockles又分别发现了二次电光效应（克尔效应）和线性电光效应，即玻克尔（Pockles）效应。电光效应为控制光束的强度、相位和方向提供了一种方便而实用的方法，在光学工程中有广泛的应用。特别是随着激光技术的发展，电光调制正在成为光束控制技术的重要手段之一，如电光调制、调Q、锁模和偏转等。

1 电光效应的理论基础

晶体加外电场E，则其折射率n将改变，可表示为

$$\Delta\beta = \Delta\left(\frac{1}{M^2}\right) = \gamma E + gE^2 + \cdots\cdots \tag{6.6-1}$$

式中$\Delta\beta$为介质隔离率的增量，γ和g均匀比例常数γE是一次项，对应于线性电光效应，也叫一次电光效应，由二次项gE^2引起的折射率变化称为二次电光效应。γ和g分别称为一次电光系数和二次电光系数。与压电效应类似，一次电光效应只存在于不具对称中心的晶体中。而二次电光效应则可存在于任何物质（其至非晶态）之中。

1.1 线性电光效应

电光晶体折射率随电场E的改变可用线性电光系数和二次电光系数来描述。线性电光效应可表示为

$$\Delta\beta_{ij} = \Delta\left(\frac{1}{n}\right)_{ij} = \gamma_{ijk}E_k \tag{6.6-2}$$

$\Delta\beta_{ij}$为电场引起的介质隔离率张量的变化量。γ_{ijk}为三阶张量，称为线性电光系数。式（6.6-2）可写成

$$\begin{bmatrix}\Delta\beta_1\\\Delta\beta_2\\\Delta\beta_3\\\Delta\beta_4\\\Delta\beta_5\\\Delta\beta_6\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}r_{11} & r_{12} & r_{13}\\ r_{21} & r_{22} & r_{23}\\ r_{31} & r_{32} & r_{33}\\ r_{41} & r_{42} & r_{43}\\ r_{51} & r_{52} & r_{53}\\ r_{61} & r_{62} & r_{63}\end{bmatrix}\begin{pmatrix}E_1\\E_2\\E_3\end{pmatrix} \tag{6.6-3}$$

由于β_{ij}是对称的二阶张量，因此r_{ijk}的前二个下标也是对称的，即$r_{ijk}=r_{jik}$，故r_{ijk}由27个独立分量减少至18个。由于晶体对称性的影响，在不同的晶体中，独立分量的数目还可进一步减少。如在所有对称中心的晶体以及432晶类，其$r_{ijk}=0$，都没有线性电光效应；而凡具有压电效应的晶体都具有线性电光效应。

1.2 二次电光效应

二次电光效应引起的折射率改变可表示为

$$\Delta\beta_{ij} = \Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij} = g_{ijkl}P_kP_l \tag{6.6-4}$$

二次电光系数（g_{ijkl}）是四阶张量，可有81个分量，作了脚标简化（$ij\to m$，$kl\to n$）之后，（g_{mn}）只有36个分量，式（6.6-4）可改写为

$$\Delta\beta_m = g_{mn}P_n \tag{6.6-5}$$

或

$$\begin{bmatrix}\Delta\beta_1\\\Delta\beta_2\\\Delta\beta_3\\\Delta\beta_4\\\Delta\beta_5\\\Delta\beta_6\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}g_{11} & g_{12} & g_{13} & g_{14} & g_{15} & g_{16}\\ g_{21} & g_{22} & g_{23} & g_{24} & g_{25} & g_{26}\\ g_{31} & g_{32} & g_{33} & g_{34} & g_{35} & g_{36}\\ g_{41} & g_{42} & g_{43} & g_{44} & g_{45} & g_{46}\\ g_{51} & g_{52} & g_{53} & g_{54} & g_{55} & g_{56}\\ g_{61} & g_{62} & g_{63} & g_{64} & g_{65} & g_{65}\end{bmatrix}\begin{pmatrix}P_1^2\\P_2^2\\P_3^2\\P_4^2\\P_5^2\\P_6^2\end{pmatrix} \tag{6.6-6}$$

这里$\Delta\beta$的脚标作如下简化：11→1，22→2，33→3，23→4，31→5，12→6；而$P_4^2=P_2P_3$，$P_5^2=P_3P_1$，$P_6^2=P_1P_2$。由此可见，二次电光系数矩阵（g_{mn}）与晶体的弹性柔顺系数矩阵的独立分量也可以进一步简化。

实际上，许多具有实用价值的二次电光效应的晶体是属于钙钛矿型结构的，其点群属于m3m，如$KTaO_3$这类晶体的二次电光系数矩阵形式为

$$(g_{mn})_{KTaO_3} = \begin{bmatrix}g_{11} & g_{12} & g_{12} & 0 & 0 & 0\\ g_{12} & g_{11} & g_{12} & 0 & 0 & 0\\ g_{12} & g_{12} & g_{11} & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & g_{44} & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & g_{44} & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & g_{44}\end{bmatrix} \tag{6.6-7}$$

因此，这一类晶体只有三个独立的二次电光系数，即g_{11}、g_{12}和g_{44}。

1.3 电光系数的测量

从晶体光学中可知，当一束光射λ晶体后将发生双折射，产生偏振方向相互垂直而相速度不同的两束光。在λ射面处，这两束光的位相相同，但在出射面处，由于在晶体中的相速度不同，因而产生位相差。假定一束光的折射率为n'，另一束光的折射率为n''，当两束光同时透过厚度为l的晶片时，则位相差为

$$\Delta\Phi = \frac{2\pi}{\lambda}(n' - n'')\ l \tag{6.6-8}$$

式中，λ为光波波长。如果晶体为电光晶体，对晶体加电场后，n'和n''将与电场有关。当改变外电场的强度时，折射率差（$n'-n''$）亦即改变，使位相差$\Delta\Phi=\pi$，此时对晶体所加的电压定义为半波电压，用V_π或$V_{\lambda/2}$表示。

在进行测量时将电光晶体置于二片正交的偏振片之间，只要改变施加在晶体上的电压，使输出光的强度从最小变到最大或从最大到最小，所需的电压就是半波电压V_π。由

$$\gamma_{eff} = \frac{\lambda}{n_0^3V_\pi} \tag{6.6-9}$$

可以求出电光系数γ_{eff}，λ为测试光束的波长。输出光强的最大值和最小值之比为动态消光比I_{max}/I_{min}。

1.4 电光效应的应用

1）电光快门和Q开关　将KDP的Z－切片置于正交偏光镜系统中，如图6.6-1所示。若入射光强度为I_o，则经过这一光学系统后，透光强度为

$$I = I_o\sin^2\frac{\Gamma}{2} = I_o\sin^2\frac{\pi n_o^3\gamma_{63}}{\lambda}V_3 \tag{6.6-10}$$

相对透过率为

$$I=\frac{I}{I_o}=\sin^2\frac{\pi n_o^3\gamma_{63}}{\lambda}=\sin^2\frac{\pi V_3}{2V_\pi} \quad (6.6\text{-}11)$$

式中，V_π 为半波电压，V_3 为加在 x_3 方向的电压；γ_{63} 为 KDP 的电光系数（电场平行于光轴）。当晶体不加电压时，透过率最小，快门是关闭的；当电压增大时，透过率随之增大；当所加电压为半波电压时，透过率最大，快门全打开。

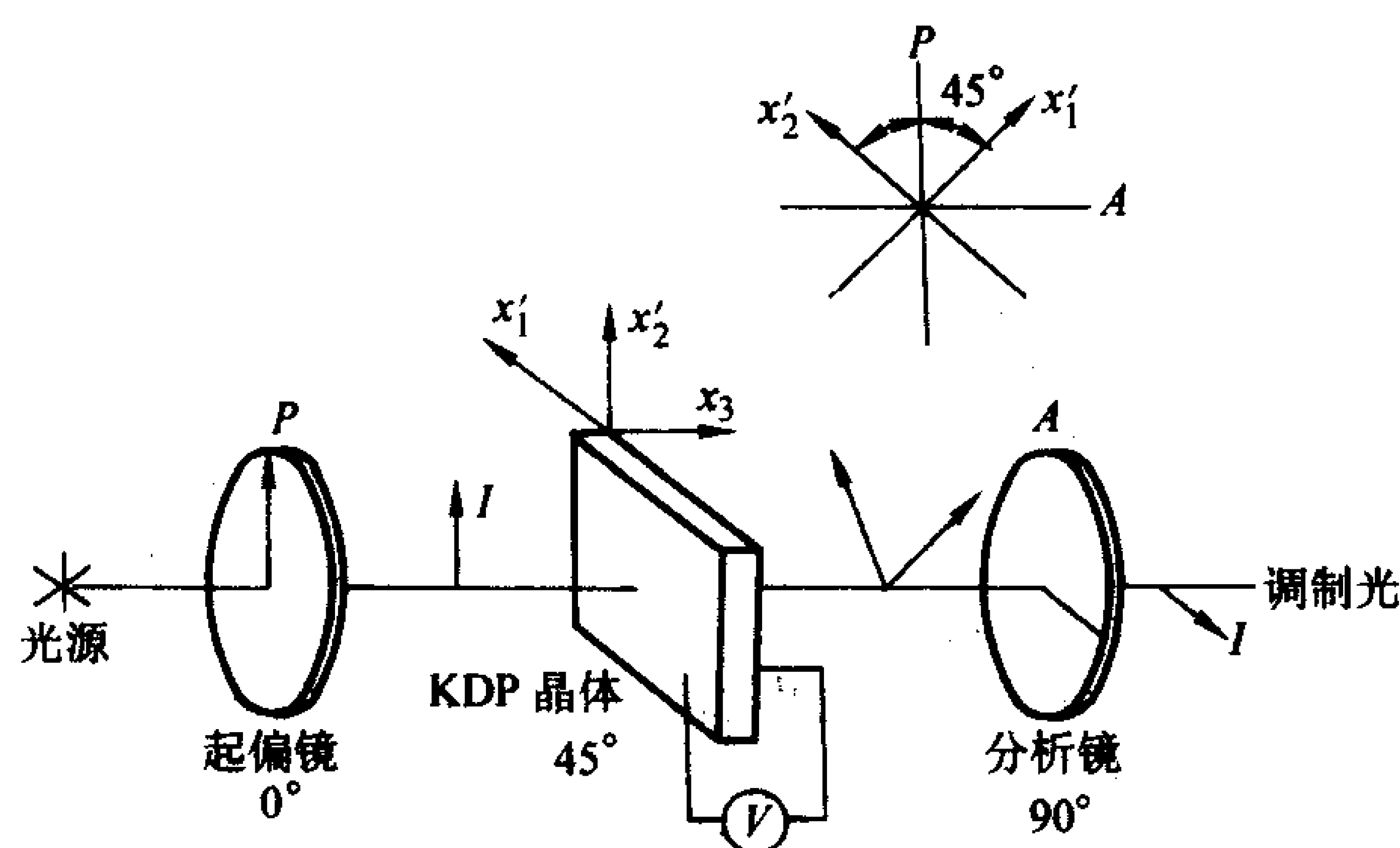


图 6.6-1 电光快门原理图

如果对晶体施加脉冲电压 V_π，则图 6.6-1 变成瞬时快门。由于 γ_{63} 可以跟上频率为 10^{10} 次/秒电场的变化，所以利用电光效应可以制成高速电光快门。理论上的开关速度可在达到 10^{10} 次/秒。

电光快门在激光技术中的重要应用是作为激光器的 Q 开关，它和激光器组成合 Q 开头激光器，以产生巨脉冲激光。

2) 电光调制　如果采用图 6.6-1 装置，在电光晶体中加上小振幅的交变电压，即调制电压 $V=V_0\cos\omega t$ 在透射曲线的非线性部分工作，以致光输出有很大的失真。为了使输出波形不失真并提高调制效率，需将调制波的工作点移至线性区的中点，即 $V=V_{\pi/2}$ 处。有两种方法可以达到这一目的：一是电偏压法，即对调制晶体施加一个直流偏压 $V=V_{\pi/2}$；另一个是光偏压法，即在偏振镜与调制晶体之间插入一个 $\lambda_{1/4}$ 波片，如图 6.6-2 所示。插入该波片后，产生了 $\pi/2$；的位相差，线偏振光被转换成圆偏振光。在电光调制不加电压时，50% 的光透过分析镜，加上调制讯号后，透射光和强度就随之线性变化。因此，在光路上插入 $\lambda/4$ 波片和在晶体上施加直流偏压 $V=V_{\pi/2}$ 的效果是一样的。经过加偏压之后的输出光强度波形如图 6.6-3 所示。

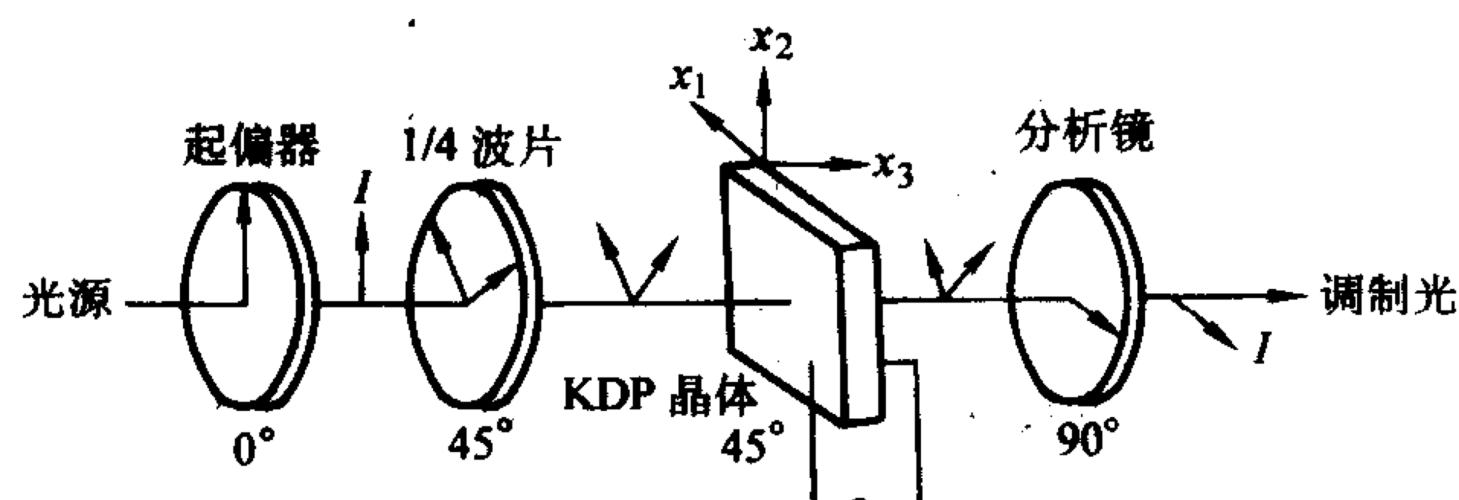


图 6.6-2 移动调制工作点的光偏压法

电光调制器的结构有纵向调制器和横向调制器二种。前者外加电场的方向与光的传播方向平行。因此，在晶体的二个通光面上需镀覆透明电极，而在横向调制器中，外加电场与光的传播方向相垂直，电场可以沿晶体的任一主轴（x、y 或 z 轴）加到晶体上，通光方向与外加电场方向相垂直。纵向电光调制和横的电光调制各有优缺点：①横向效应可以通过改变晶体尺寸以减小半波电压，而且无需透明电极；②横向效应中有时双折射率包含了自然双折射率，对使用带来不便。

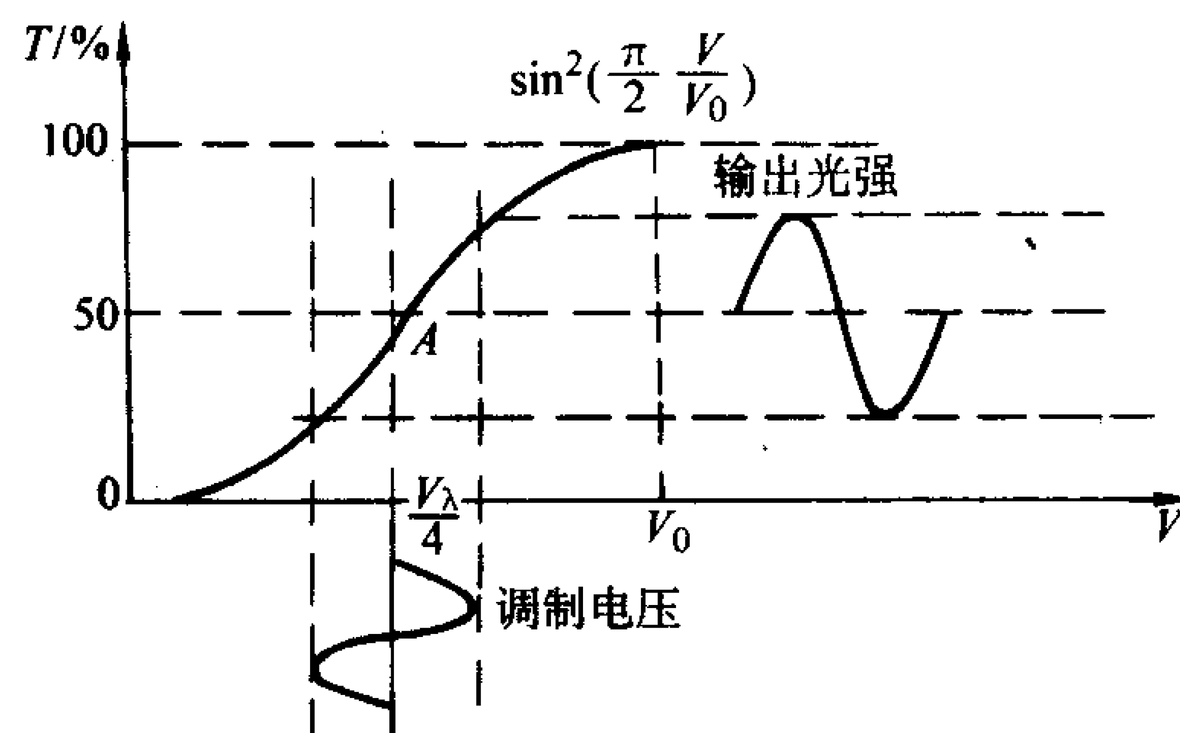


图 6.6-3 光强度调制器的调制曲线

电光调制的工作模式有振幅调制（强度调制）和相位调制两种。前者利用电光效应和偏振器调制入射光束的偏振状态，进而实现对光强的调制。而相位调节器则是由偏振器和电光晶体组成，外加电场并不改变输入光束的偏振状态，只改变输入光束的相位（相位延迟）。此外，由于光束通过电光晶体需一定的渡越时间，当电光器件在极高的调制频率下使用时，其性能将大大降低。此时，需改用行波调制方式，亦即使用行波电光调制器，其频率能达到数千兆赫（MHz）。

3) 电光偏转　现代光存储器都是采用如图 6.6-4 所示的电光晶体和双折射晶体组合而成的二进制数式偏转器。当电光晶体上未加电压时，入射到电光晶体上的线偏振光（垂直纸面），偏振状态保持不变地通过该晶体，随后又方向不变地通过双折射晶体（o 光）。

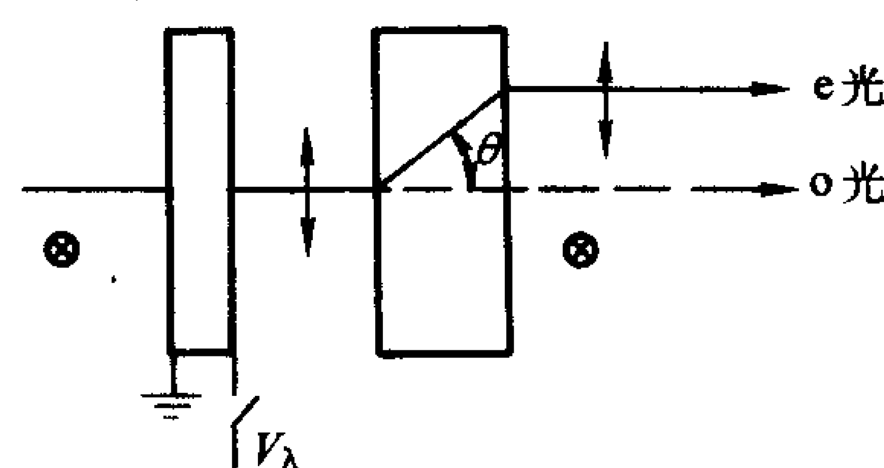


图 6.6-4 一级数字型电光偏转器

当电光晶体加上半波电压 $V_{\lambda/2}$，线偏振光通过时，偏振面旋转 90°，对双折射晶体而言，o 光变为 e 光。该 e 光将在双折射晶体内以与表面法线方向成 α 角的方向传播，当达到双折射晶体输出面时，偏移距离为 d，然后以平行于原光线方向射出。由晶体光学给出 α 最大值 α_{max} 为

$$\alpha_{max}=\tan^{-1}\left(n_e^2-n_o^2\right)/2n_en_o \quad (6.6\text{-}12)$$

与 α_{max} 相对应的 θ 为

$$\theta=\tan^{-1}\left(n_e/n_o\right) \quad (6.6\text{-}13)$$

例如，对方解石有 $\alpha_{max}\approx 6°$，$\theta=51°$（在可见光及近红外波段）。

由上可见，电光晶体和双折射晶体的组合可构成一个一级数字偏转器，入射的线偏振光随电光晶体上加和不加半波电压而分别占两个地址之一。这样，如把 n 级这种偏转器组合起来，就能构成 m 级数字式偏转器。传统型式的电光偏转器是利用光束通过一块用电光晶体制成的光楔。当外加电场变化时，偏转角就按比例地改变。但是一个电光偏转器（一对棱镜），所能获得的偏转角是很小的。通常是将若干个

棱镜串接在一起。设每个光楔底边长为 l，当光束通过总长为 L 的电光偏转器后的总偏转角为每个单元（一对棱镜）偏转角的 m（$=L/l$）倍。因为激光束的宽度不是无限小，一般 m 为 5~10，总偏转角约为几分。

1.5 电光晶体的一般要求

从应用的角度来看，理想的电光晶体具有以下特征：

① 在使用的波长范围内对光的吸收和散射要小；

② 电光系数要大，半波电压低；

③ 折射率大，光均匀性好；

④ 抗光伤能力强；

⑤ 介质损耗低，导热性好，耐电场强度高，温度效应小；

⑥ 容易生长出优质大尺寸单晶，物理化学性质稳定，易于加工。

2 KDP 族晶体

磷酸二氢钾（KH_2PO_4）简称 KDP，室温时属四方晶系，居里温度很低，$T_c=123$ K，它以及下面将述及的 DKDP，ADP，KDA 和 RDA 等均属于无对称中心的点群 $\bar{4}2$ m，电光系矩阵：

$$\gamma_{ij}=\begin{bmatrix}0&0&0\\0&0&0\\0&0&0\\\gamma_{41}&0&0\\0&\gamma_{41}&0\\0&0&\gamma_{63}\end{bmatrix} \tag{6.6-14}$$

KDP 族晶体中的一次电光效应矩阵中只有二个独立变量 γ_{41} 和 γ_{63}。γ_{41} 描述电场垂直于光轴的电光效应。在实际应用中多利用 γ_{63} 的电光效应，因为光沿轴 Z 方向传播时，由 E_z 引起的双折射 Δn 最大，同时，Z 向传播没有自然双折射。

属于 KDP 类型的晶体具有通式 XH_2YO_4，X 为 K、Rb、Cs 等，Y 为 P 或 As，如 $NH_4H_2PO_4$ 为磷酸二氢铵（ADP），CsH_2AsO_4 为磷酸二氢铯（CDA）；RbH_2PO_4 为磷酸二氢铷（RDP）等等。这些晶体与 KDP 一样，都属于四方晶系，且居里温度均远低于室温，但在 T_c 之上都保持有压电效应和一次电光效应。如果用氘取代上类晶体中的氢，晶体的物理性质会发生显著变化，例如 KDP 经"氘化"处理后成为 DKDP（KD^*P），其 T_c 比 KDP 高 90 K，性能全面优于 KDP。其它晶体也有相类似的情况，这一现象称为"同位素效应"。

表 6.6-1 KDP 型电光晶体的性质

晶体	居里温度/K	电光系数 /10^{-10} cm·V^{-1}		半波电压/kV 横向	半波电压/kV 纵向	波长/μm
KH_2PO_4 (KDP)*	123	γ_{63} (T)	−10.5	17.6	8.8	0.656
		γ_{63} (S)	9.7	19.1	9.6	
		γ_{41} (T)	8.6	22.4	11.2	
		γ_{63} (T)	−10.3±0.1			
		γ_{41} (T)	8.77 ± 0.14		7.65±0.08	0.546
KD_2PO_4 (KD^*P 或 DKDP)	222	γ_{63} (T)	−26.4	7.2	3.6	0.546
		γ_{63} (S)	17.2	11.1	5.6	
		γ_{41} (T)	8.8	23.9	12.0	
$NH_4H_2PO_4$ (ADP)	148①	γ_{63} (T)	−8.5	21.2	10.6	0.656
		γ_{63} (S)	5.5	32.8	16.4	
		γ_{41} (T)	12.5	7.74		
KH_2AsO_4 (KDA)	97	γ_{63} (T)	−10.9	17.0	18.5	0.656
		γ_{41} (T)	12.5	15.0	7.8	
		γ_{63} (T)	−10.9±0.1		6.43±0.06	0.546
		γ_{41} (T)	12.5±0.4			
RbH_2AsO_4 (RDA)	110	γ_{63} (T)	13.0	14.3	7.2	0.656
CsH_2AsO_4 (RDA)	143	γ_{63} (T)	18.6			0.550
CsD_2AsO_4 (DCDA)		γ_{63} (T)	36.6			0.550

晶体	折射率	介电常数	透过波段/μm	损耗
KH_2PO_4 (KDP)	n_o: 1.506 4 n_e: 1.566 4 n_o: 1.512 0 n_e: 1.468 3	ε_3 (T) 21 ε_3 (S) 21 ε_1 (T) 42 ε_1 (S) 44	0.2 ~ 1.55	$\tan\delta_3$ (S) 7.5×10^{-3} $\tan\delta_1$ (S) 4.5×10^{-3} (10^{10} C/s)

续表 6.6-1

晶体	折射率	介电常数	透过波段/μm	损耗
KD_2PO_4 (KD*P或DKDP)	n_o: 1.507 9 n_e: 1.468 3	ε_3 (T) 50 ε_3 (S) 48 ε_3 (S) 58	0.2～2.15	$\tan\delta_3$ (S) 1.0×10^{-1} $\tan\delta_1$ (S) 2.5×10^{-2} (10^{10}C/s)
$NH_4H_2PO_4$ (ADP)	n_o: 1.520 98 n_e: 1.476 33	ε_3 (T) 15 ε_3 (S) 14 ε_3 (T) 56 ε_3 (S) 58	0.19～1.4	$\tan\delta_3$ (S) 6×10^{-3} $\tan\delta_1$ (S) 3×10^{-2} (10^{10}C/s)
KH_2AsO_4 (KDA)	n_o: 1.506 4 n_e: 1.566 4 n_o: 1.512 0 n_e: 1.468 3	ε_3 (T) 21 ε_3 (S) 19 ε_3 (T) 54 ε_3 (S) 53	0.246～2	$\tan\delta_3$ (S) 8.0×10^{-3} $\tan\delta_1$ (S) 7.5×10^{-2} (10^{10}C/s)
RbH_2AsO_4 (RDA)	n_o: 1.56 n_e: 1.52	ε_3 (T) 27 ε_3 (S) 24 ε_3 (T) 31 ε_3 (S) 39		$\tan\delta_3$ (S) 5×10^{-2} $\tan\delta_1$ (S) 5×10^{-2} (10^{10}C/s)
CsH_2AsO_4 (RDA)	n_o: 1.572			
CsD_2AsO_4 (DCDA)	n_o: 1.567			

① 反铁电相变温度。

KDP类晶体的性质见表6.6-1。此类晶体的电阻率一般高于$10^{10}\Omega$/cm，透过波段为0.2～1.5 μm，经氘化处理后透过波段有所扩展。

KDP类晶体均为水溶性晶体，大多采用在过饱和溶液中放入籽晶，使之长大。以KDP为例，它可以从60～65℃开始培育，分如下几个步骤：准确配制饱和溶液，维持恒温→选种和下种→成帽与透明生长→晶体的取出和切割加工。

KDP和DKDP晶体能生长出很大尺寸的晶体，具有极高的光学质量和抗光损伤能力，电光系数在（10～30）$\times10^{-12}$ m/V，可以在一些要求很高的场合使用。例如实现热核聚变点火时用的超高功率固体激光器中的电光调Q装置。目前最新的装置要求KDP晶体尺寸≥400×400×10 mm³（美国利弗莫尔实验室NIF装置）。国内的KDP晶体质量也已达到很高的水平，光吸收≤0.03 cm⁻¹（1.064 μm），激光损伤阈值2 kJ/cm²（1 ns，1.064 μm）；而DKDP晶体，光吸收系数≤0.03 cm⁻¹（1.064 μm）。KDP晶体材料制备方面的主要问题是晶体生长速度太慢，生长一块大尺寸晶体（约300 mm）平均要18个月。所以，风险大，价格高。因此，近年来国内外大力发展KDP类晶体的快速生长技术。现在已能将生长速度从1 mm/d提高到10 mm/d。最后，KDP类晶体中的最大缺点是易潮解。

3 ABO_3型晶体

这类晶体多从熔体中生长，居里温度高，物化性能优良，有较大的介电常数和折射率，透过波段在0.4～6.0 μm。晶体结构多属氧八面体或畸变的氧八面体结构。如加以细分，可分为具有畸变的氧八面体晶体如$LiNbO_3$和$LiTaO_3$等；具有氧八面体的立方晶系钙钛矿型晶体如$KTaO_3$，KTN，$BaTiO_3$等；以及具有氧八面体结构的钨青铜型晶体如$Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$和$BaNaNb_5O_{15}$等三类。

3.1 $LiNbO_3$和$LiTaO_3$晶体

$LiNbO_3$（铌酸锂）和$LiTaO_3$（钽酸锂）具有3 m点群对称性。其线性电光系数具有如下形式：

$$\begin{bmatrix} 0 & -\gamma_{22} & \gamma_{13} \\ 0 & \gamma_{22} & \gamma_{13} \\ 0 & 0 & \gamma_{33} \\ 0 & \gamma_{51} & 0 \\ \gamma_{51} & 0 & 0 \\ -\gamma_{22} & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (6.6\text{-}15)$$

在实际使用中，$LiNbO_3$一般采用横向调制，有效电光系数

$$\gamma_{\text{eff}} = \frac{1}{n_o^3}\left(n_e^3\gamma_{33} - n_o^3\gamma_{13}\right) \times l/d \quad (6.6\text{-}16)$$

式中l为通光长度，d为上下两电极间的长度。n_o和n_e分别为寻常光和非常光的折射率。

$LiNbO_3$和$LiTaO_3$均为铁电体，居里温度很高，分别为1 140℃（Li/Nb = 0.946）和598℃（Li/Ta = 0.95）。$LiNbO_3$的透过波段在0.4～5 μm，而$LiTaO_3$有所不同，它的透光范围是0.4～2.9 μm以及3.2～4.0 μm，中间有一个吸收区。$LiNbO_3$是光学负单轴晶，在室温时对0.633 μm波长光n_o = 2.286，n_e = 2.200 0，$\Delta n = n_e - n_o = -0.086 < 0$；而对$LiTaO_3$，$n_o$ = 2.176，n_e = 2.180，$\Delta n = n_e - n_o = 0.004 > 0$，为光学正单轴晶。由于$LiNbO_3$和$LiTaO_3$的电光系数较大，因此，与KDP等晶体相比，其半波电压可大大降低，又能生长大块单晶，因此在电光调制方面有重要的应用，如调制器、Q开头、偏转器等。此外，以$LiNbO_3$晶体为基片制成的光波导、开关、耦合、调制等集成光学器件也已在光纤通讯和传感技术中广泛应用，并已形成规模产业。但是在实际应用中存在一些问题，影响了它们的使用。一是激光损伤。这里指的光损伤与存在于KDP等晶体中在强激光照射下在表面或体内形成麻点或焦斑等现象不同，这是由“自聚焦”效应引起的。而在$LiNbO_3$和$LiTaO_3$中，在相当低的激光强照射下，晶体中就能产生折射率不均匀性，引起光束畸变，称作光折变效应。这种效应引起的光损伤是可以恢复的。采取调节Li/Nb比和掺入高浓度Mg^{2+}和Zn^{2+}的办法，可以抑制光折变效应，大大提高晶体的抗光损伤阈值。$LiNbO_3$和$LiTaO_3$的第二个问题是晶体的光学均匀性。两者一般均使用

提拉法生长。它们都是非化学计量配比化合物，生长熔体须符合同成分组分（一致熔化组分），以使整个提拉生长过程中不产生组分偏析。$LiNbO_3$ 晶体相图中固液同成分点温度为（1 240±5）℃，组成是在 Li_2O 的摩尔百分数为 48.6 处，而不在 50.0。严格按 Li_2O 的摩尔百分数为 50.0 配料的熔体所生长出的晶体质量不对，均匀性很差。高光学质量的单晶是在同成分组成的熔体中拉出的，$LiTaO_3$ 的情况也是如此，其同成分点是在 Li_2O 的摩尔百分数 48.75 处。提拉法生长的工艺并不复杂，生长出的晶体还需进行退火和单畴化处理。产业化的 $LiNbO_3$ 晶体的直径早就超过 ϕ100 mm。而用于光波导基片的高质量 $LiNbO_3$ 晶体的标准已达到如下水平：对于 ϕ75 mm 的晶体，从头部到尾部的折射率均匀性，能保持 n_o = 2.289 6±0.000 1，n_e = 2.202 6±0.002。近年来迅速发展起来的化学计量配 $LiNbO_3$（Li/Nb = 1.0）具有十分优异的光学性质。但晶体生长技术尚未取得突破，这影响了它的广泛应用。此类材料的电光性质见表 6.6-3。

3.2 立方晶系钙钛矿型晶体

代表性的材料如 $BaTiO_3$，$SrTiO_3$，$KTaO_3$，$KTa_xNb_{1-x}O_3$（KTN）晶体等。其化学通式为 $A^{2+}B^{4+}O_3$ 或 $A^+B^{5+}O_3$。在居里点 T_c 之上，对称类型为 O_h- m3m，故称作立方钙钛矿型。这些晶体大都具有显著的二次电光效应，见表 6.6-2。居里点以下的铁电相则具有显著的一次电光效应。$BaTiO_3$，T_c = 120℃，在 120～90℃之间为四方相，4 mm 点群。一次电光系数中的非零元素为 $\gamma_{13}=\gamma_{31}$ 和 $\gamma_{42}=\gamma_{51}$。它比 $LiNbO_3$ 的电光系数高得多，但晶体生长远比 $LiNbO_3$ 困难。$BaTiO_3$ 熔点为 1 618℃，较为成熟的晶体生长技术是顶部籽晶法。以 TiO_2 为助熔剂，可生长尺寸为 ϕ20～30 mm，长 10 mm的晶体，经切割、极化、抛光后，用于各种用典型尺寸为 5×5×5 mm^3，价格昂贵。因此，一般不应用作常规的电光器件，而在光折变效应方面有广泛的应用。上述生长方法的缺点是速度慢、周期长，所得晶体尺寸较小。此外，从表 6.6-2 可见，KTN 的二次电光系数也较大，半波电压非常低，调制率高。但是要生长出大尺寸、光束均匀性好的晶体十分困难。

表 6.6-2 一些立方钙钛矿型晶体的二次电光系数

晶体	点群	二次电光系数 / (m^4/C^2)	折射率	居里点
$KTaO_3$	m3m	$g_{11}-g_{12}=0.16$ $g_{44}=0.12$	2.24	4 K
$KTa_{0.65}Nb_{0.35}O_3$ (KTN)	m3m	$g_{11}-g_{12}=0.174$ $g_{11}=0.136$ $g_{12}=-0.038$ $g_{44}=0.147$	2.29	283 K
$SrTiO_3$	m3m	$g_{11}-g_{12}=0.14$	2.38	33 K
$BaTiO_3$	m3m	$g_{11}-g_{12}=0.13$ $g_{11}-g_{12}=0.088$ (T) $g_{11}-g_{12}=0.031$ (S)	2.4	392 K

近年来，新型弛豫铁电单晶铌镁酸铅 Pb（$Mg_{1/3}Nb_{2/3}$）O_3 - $PbTiO_3$（PMNT）和铌锌酸铅 Pb（$Zn_{1/3}Nb_{2/3}$）O_3 - $PbTiO_3$（PZNT）为一种钙钛矿型固溶体单晶。最近发现，上述 PMNT 和 PZNT 晶体除了具有非常高的压电性能外，还具有非常大的电光效应。例如：PZN－0.12 PT 的 $\gamma_{33}=134\times10^{-12}$ m/V，$\gamma_{51}=462\times10^{-12}$ m/V；而 PMN－0.38 PT 的 $\gamma_{33}=228\times10^{-12}$ m/V。此外，－20～＋80℃温度范围内 γ_{33} 值几乎不变，这对于实际应用是十分重要的。目前对 PMNT 晶体电光性能的探索主要集中在其四方相组成，即 4 mm 点群。但是由于这样一种多组分、相关系复杂的材料在进入实际应用前，尚须做大量的研究工作。此类晶体的电光性质见表 6.6-3。

表 6.6-3 ABO_3 型化合物

晶体	对称性	电光系数 $\gamma_{mk}/10^{-10}cm\cdot V^{-1}$	电光系数 λ/μm	折射率 n_i	折射率 λ/μm	介电常数 ε_i	透过波段 /μm
$LiNbO_3$	3 m	γ_c (T) = 19　γ_{22} (T) = 7	0.633	$n_1=n_2=2.378\ 0$	0.45	ε_1 (T) = ε_2 (T) = 78	0.4～5.0
		γ_c (T) = 17.4　γ_{22} T) = 3.2	0.633	2.271 6	0.70	ε_3 (T) = 32	
		γ_{51} (T) = 32		2.237 0	1.00	ε_1 (S) = ε_3 (S) = 43	
		γ_{33} (T) = 32.2　γ_{22} (T) = 6.8	0.633	2.197 4	2.00	ε_1 (S) = 28	
		γ_{13} (T) = 10		2.115 5	4.00		
		γ_c (T) = 18　γ_{22} (T) = 6.7	0.633	$n_3=2.277\ 2$	0.45		
		γ_c (T) = 17　γ_{22} (T) = 5.7	0.51	2.187 4	0.70		
		γ_c (T) = 16　γ_{22} (T) = 3.1	3.39	2.156 7	1.00		
		所有 $\gamma_{mk}>0$		2.125 0	2.00		
		γ_{33} (S) = 30.8　γ_{22} (S) = 3.4		2.055 3	4.00		
		γ_{33} (S) = 8.6　γ_{51} (S) = 2.8					
		γ_{33} (S) = 28　γ_{22} (S) = 3.1	3.39				
		γ_{33} (S) = 6.5　γ_{51} (S) = 2.3					
$LiTaO_3$	3 m	γ_c (T) = 22	0.633	$n_1=n_2=2.183\ 4$	0.60	ε_2 (T) = ε_1 (T) = 51	0.4～2.9 3.2～4.0
		γ_{33} (S) = 30.3　γ_{51} (S) = 20	0.633	2.130 5	1.20	ε_3 (T) = 45	
		γ_{13} (S) = 7　γ_{22} (S) ≈ 1		2.033 5	4.00	ε_2 (S) = ε_1 (S) = 41	
		γ_{33} (S) = 27　γ_{51} (S) = 15	3.39	$n_3=2.187\ 8$	0.60	ε_3 (S) = 43	
		γ_{13} (S) = 4.5　γ_{22} (S) ≈ 1	0.633	2.134 1	1.20		
		所有 $\gamma_{mk}(T)>0$		2.037 7	4.00		

续表 6.6-3

晶体	对称性	电光系数		折射率		介电常数 ε_i	透过波段/μm
		$\gamma_{mk}/10^{-10}\,cm\cdot V^{-1}$	$\lambda/\mu m$	n_i	$\lambda/\mu m$		
$BaTiO_3$	4 mm	$\gamma_c(T)=108$ $\gamma_c(S)=23$ $\gamma_c(S)=19$ $\gamma_{33}(S)=28$ $\gamma_{13}(S)=8$ $\gamma_{51}(S)=1\,640$ $\gamma_{51}(S)=820$	0.546 0.546 0.633	$n_1=n_2=2.46$ $n_3=2.40$ $n_1=n_2=2.41$ $n_3=2.36$	0.546 0.633	$\varepsilon_1(T)=\varepsilon_2(T)=3\,600$ $\varepsilon_3(T)=135$ $\varepsilon_1(S)=\varepsilon_2(S)=2\,300$ $\varepsilon_3(S)=60$	0.45~0.7
$K_3LiNb_5O_{15}$	4 mm	$\gamma_{33}(T)=78$ $\gamma_{13}(T)=8.9$	0.633	$n_1=n_2=2.277$ $n_3=2.163$	0.633	$\varepsilon_2(T)=\varepsilon_1(T)=309$ $\varepsilon_3(T)=100$	0.4~5
$Sr_{0.75}Ba_{0.25}Nb_5O_6$	4 mm	$\gamma_c(T)=1\,410$ $\gamma_{33}(T)=1\,340$ $\gamma_{13}(T)=67$ $\gamma_C(S)=1\,090$ $\gamma_{51}(T)=42$	0.633	$n_1=n_2=2.277$ $n_3=2.298\,7$	0.633	$\varepsilon_3(T)=3\,400$ (15 MHz)	0.4~6
$Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$	4 mm	$\gamma_c(T)=218$ $\gamma_c=96$ (15 MHz)	0.633	$n_1=n_2=2.312\,3$ $n_3=2.273\,4$	0.633	$\varepsilon_3(T)=450$ (15 MHz)	0.4~6
$Sr_{0.25}Ba_{0.75}Nb_2O_6$	4 mm	$\gamma_c=45$ (15 MHz)	0.633	$n_1=n_2=2.314\,4$	0.633	$\varepsilon_3(T)=118$ (15 MHz)	
$Ka_xNb_{1-x}O_3$	4 mm	$\gamma_c(T)=450$ $\gamma_{51}(T)=50$	0.546 0.546 0.633	$n_1=n_2=2.318n_3$ $=2.277$	0.633		0.4~6
$PbTiO_3$	4 mm	$\gamma_{33}(S)=59$ $\gamma_{13}(S)=13.8$	0.633	$n_1=n_2=2.668$ $n_3=2.659$	0.633	$\varepsilon_3(S)=31$	
$KSrNb_5O_{15}$	4 mm 或许	$\gamma_c(T)=130$	0.633	$n_2\approx2.25$ $n_3=2.298\,7$	0.633	$\varepsilon_3(T)=1\,000$ $\varepsilon_1(T)=1\,200$	
$LiIO_3$	6	$\gamma_{33}(S)=6.4$ $\gamma_{13}(S)=4.1$ $\gamma_{41}(S)=1.4$ $\gamma_{51}(S)=3.3$	0.633	$n_1=n_2=1.881$ $n_3=1.736$	0.633	$\varepsilon_3(T)=554$ $\varepsilon_1(T)=65$ $\varepsilon_3(S)=65$ $\varepsilon_1(S)=8$	0.3 ~ 5.5
$Ba_2NaNb_5O_{15}$	mm2	$\gamma_c(T)=34$ $\gamma_{33}(T)=48$ $\gamma_{13}(T)=15$ $\gamma_{23}(T)=13$ $\gamma_{33}(S)=29$ $\gamma_{23}(S)=8$ $\gamma_{13}(S)=7$ $\gamma_{42}(T)=92$ $\gamma_{51}(T)=90$ $\gamma_{42}(S)=75$ $\gamma_{51}(S)=88$	0.633 0.633 0.633	$n_1=2.322$ $n_2=2.321$ $n_3=2.218$	0.633	$\varepsilon_1(T)=235$ $\varepsilon_2(T)=247$ $\varepsilon_3(T)=51$ $\varepsilon_1(S)=222$ $\varepsilon_2(S)=227$ $\varepsilon_3(S)=32$	0.4~4

注：$\gamma_c=\gamma_{33}-\left(\frac{n_1}{n_3}\right)^3\gamma_{13}$。

3.3 钨青铜型晶体

这一类也是含有氧八面体的 ABO_3 型晶体，具有钨青铜结构，这是一些碱金属和碱土金属的铌酸盐。它们的通式是 $A^+B^{2+}Nb_5O_{15}$（或 $ANbO_3+2BNb_2O_6$，例如铌酸钡钠（Ba_2NaNbO_5，BNN）、铌酸锶钡（$Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$，SBN）、铌酸钾锂（$K_3Li_2Nb_5O_{15}$，KLN）、钽铌酸钾锂［$K_3Li_2(Ta_xNb_{1-x})_5O_{15}$，KLTN］等。其中最重要、最具代表性的是 BNN 和 SBN 两种。但是，由于 BNN 难于生长出大尺寸光学均匀的单晶，而且实际生长出的晶体中往往含有多个孪晶，需进行去双晶化处理，因此，不易得到有足够尺寸光学的均匀的单畴化 BNN 单晶，所以，近年来无论是电光调制或非线性光学都很少用 BNN 晶体了。铌酸锶钡 SBN 是 $SrNb_2O_{12}-BaNb_2O_6$ 固溶体单晶，晶体在 $0.25\leqslant x\leqslant0.75$ 范围内呈四方钨青铜结构，属于 4 mm 点群，

具有很高的一次电光效应，半波电压低，居里温度随 x 的增加而提高，从 SBN75（$x=0.75$）的 $T_c=200$℃降到 SBN25（$x=0.25$）的 T_c 约 40℃，目前常用的 SBN 单晶为 SBN60（$x=0.6$），相对容易生长。常用的生长方法是提拉法，已生长出光学级 $\phi 20\sim30$ mm的晶体。也有用坩埚下降法或浮区法生长。后者长出的晶体可达 $\phi 5$ mm，长 70 mm。此外，在实际应用中，由于 SBN 晶格中的 A 位置并未填满，它将起成陷阱作用，造成晶体的光损伤，所以，SBN 要实现真正的商业应用，必须做大量工作。

此类晶体的电光性质见表 6.6-3。

4 AB 型晶体

这些晶体的典型代表如 ZnS，CdS，GaAs 和 CuCl 等。其中前三种兼具压电和半导体性质。这些晶体的电光效应较小，但在中红外波段有很好的透过率，如 CuCl 的透过范围是 0.4~20.5 μm，属立方晶系，光学和介电性质各向同性，可用作中红外波段的电光器件，但难于获得大尺寸晶体。这些晶体具有立方 $T_d-\bar{4}3m$ 或六立 $C_{6v}-6mm$ 结构，它们一般有较大的折射率。所以，即使其电光系数 γ_{ij} 较小，n^3/γ_{ij} 的数值仍然较大，它们的详细数据见表 6.6-4。

ZnS，CdS，ZnTe 以及其他Ⅱ~Ⅵ族化合物原则上都可用升华法生长。在封闭的升华系统中，在一定的温度梯度下要发生质量输运，凝结生长出较大的晶体，尺寸约为 $\phi 25$ mm，长 25 mm 柱体。近年来，CVD 已成为主流，技术成熟，其厚度可以 2 mm 至 50 mm 以上。

水平法生长 GaAs 往往把合成工艺与晶体生长工艺结合在一起，用此法生长的 GaAs 锭条，可以切出 50 mm 或75 mm 的标准晶片。也可用直拉法生长 GaAs 单晶，在生长时要保持一定的蒸气压。GaAs 熔点 1 237℃，此时 As 的离解压已经很高，为防止 GaAs 的分解，还可采用液体覆盖直拉法(LEC)。此外，还有高温溶液生长，如液相外延生长。由于外延生长温度低，可以得到纯度高、缺陷少的高质量 GaAs 薄膜，这对于光电子应用十分重要。

CuCl 的熔点为 422℃，微溶于水。所以，早期多用熔体法直接生长。此后又发展了凝胶法培育晶体。此外，还可用坩埚下降法，已生长出 $\phi 10$ mm，长 50mm 的 CuCl 单晶。此类晶体的电光性质见表 6.6-4。

表 6.6-4 一些 AB 型晶体的电光性质

晶体	对称性	电光系数		折射率		介电常数 ε_i	透过波段 /μm
		$\gamma_{mk}/10^{-10}\mathrm{cm\cdot V^{-1}}$	λ/μm	n_i	λ/μm		
GaAs	$\bar{4}3$ m	γ_{41} (S) = 1.2 γ_{51} (S) = −1.5 γ_{41} (S+T) = 1.2 ~ 1.6 γ_{41} (T) = 1.0 ~ 1.2 γ_{41} (T) = 1.6 γ_{41} (S) = 1.5	0.9 ~ 1.08 3.39 1.0 ~ 12.0 10.6 拉曼散射 68.68	n_o = 3.60 n_o = 3.50 n_o = 3.42 n_o = 3.30	0.9 1.02 1.25 >50	ε (S) = 13.2 ε (S) = 12.3 ε (T) = 12.5	1 ~ 18
GaP	$\bar{4}3$ m	γ_{41} (S) = −1.07 ~ −0.97	0.56 ~ 3.39	n_o = 3.452 2 ~ 3.246 2 n_o = 3.242 2 ~ 3.013 7	0.545 ~ 0.7 0.7 ~ 4.0	ε (S) = 12 ε (S) = 10	0.6 ~ 6
ZnTe	$\bar{4}3$ m	γ_{41} (T) = 4.45 ~ 3.95 γ_{41} (T) = 1.4 γ_{41} (S) = 4.3 γ_{41} = 3.2	0.56 ~ 0.69 10.6 0.633 3.39	n_o = 3.1 n_o = 2.91 n_o = 2.76 n_o = 2.71 n_o = 2.70	0.57 0.7 1.24 2.06 10.6	ε (T) = 10.1 ε (S) = 10.1	0.57 ~ 62
CdSe	6 mm	γ_{33} (S) = 4.3 γ_{13} (S) = 1.8	3.39 3.39	n_3 = 2.542 $n_1=n_2$ = 2.522 n_3 = 2.471 $n_1=n_2$ = 2.452	1.15 3.39	ε_3 (T) = 10.65 ε_1 (T) = 9.70 ε_1 (S) = 9.33 ε_3 (S) = 10.20	1.8 ~ 25
CdS	6 mm	γ_c (T) = 4 γ_{51} (T) = 3.7 γ_C (T) = 5.5 γ_{33} (T) = 2.4 γ_{13} (T) = 1.1	0.589 0.589 10.6 0.633 0.633	n_3 = 2.48 $n_1=n_2$ = 2.46 n_3 = 2.3	0.63 0.63 10.6	ε_3 (T) = 10.33 ε_1 (T) = 9.35 ε_1 (S) = 9.02 ε_3 (S) = 9.53	0.5 ~ 16
CuBr	$\bar{4}3$ m	γ_{41} (T) = 0.85	0.525	n_o = 2.16 n_o = 2.09	0.536 0.656		
CuCl	$\bar{4}3$ m	γ_{41} (T) = 3.6 γ_{41} (T) = 3.2 γ_{41} (S) = 2.35 γ_{41} (S) = 2.20	0.633 10.6 0.633 3.39	n_o = 2.02 n_o = 1.958 n_o = 1.91 n_o = 1.90	0.5 0.633 3.39 10.0	0.4 ~ 20.5	0.4 ~ 20.5
HgS	32	γ_{11} (S) = 3.1 γ_{43} (S) = 1.4 γ_{11} (S) = 4.2 γ_{41} (S) = 2.4	0.633 0.633 3.39 3.39	n_3 = 3.232 $n_1=n_2$ = 2.885 n_3 = 2.900 $n_1=n_2$ = 2.637	0.633 0.633 3.39 3.39	0.62 ~ 16	0.62 ~ 16

续表 6.6-4

晶体	对称性	电光系数		折射率		介电常数 ε_i	透过波段 /μm
		$\gamma_{mk}/10^{-10}cm\cdot V^{-1}$	$\lambda/\mu m$	n_i	$\lambda/\mu m$		
ZnSe	$\bar{4}3$ m	γ_{41} (*T*) =2.0 γ_{41} (*S*) =2.0 γ_{41} (*T*) =2.2	0.546 0.633 10.6	$n_o=2.66$ $n_o=2.3$	0.546 10.6	ε (*T*) =9.1 ε (*S*) =9.1	0.47~46
ZnS	$\bar{4}3$ m	γ_{41} (*T*) =1.2 γ_{41} (*T*) = 2.1 γ_{41} (*S*) = 1.6 γ_{41} (*S*) = 1.4	0.4 0.65 0.633 3.39	$n_o=2.471$ $n_o=2.364$ $n_o=2.315$ $n_o=2.260$	0.45 0.6 0.8 2.4	ε (*T*) =16 ε (*S*) =12.5 ε (*T*) =8.3	0.34~32
ZnS	6 mm	γ_{33} (*S*) =1.8 γ_{33} (*S*) =1.9 γ_{13} (*S*) = 0.9	0.633 3.39 0.633	$n_3=2.709$ $n_1=n_2=2.705$ $n_3=2.368$ $n_1=n_2=2.363$	0.36 0.36 0.6 0.6	ε_1 (*T*) = ε_3 (*T*) =8.7 ε_1 (*S*) =8.7	
ZnO	6 mm	γ_{33} (*S*) = ±2.6 γ_{13} (*S*) = -1.4 γ_{33} (*S*) = ±1.9 γ_{13} (*S*) = +0.96	0.633 0.633 3.39 3.39	$n_3=2.123$ $n_1=n_2=2.106$ $n_3=2.015$ $n_1=n_2=1.999$ $n_3=1.906\,8$ $n_1=n_2=1.889\,1$	0.45 0.45 0.6 0.6 4.0 4.0	ε_1 (*S*) = ε_2 (*S*) =8.15 ε_3 (*T*) =8.15	
CdTe	$\bar{4}3$ m	γ_{41} (*T*) =6.8 γ_{41} (*T*) =6.8 γ_{41} (*T*) =5.5 γ_{41} (*T*) =5.0	3.39 10.6 23.35 27.95	$n_o=2.82$ $n_o=2.60$ $n_o=2.58$ $n_o=2.53$	1.3 1.06 23.34 27.95	ε (*S*) =9.4	≥0.9

5 杂类晶体

凡不属于上述各种类型的电光晶体都归为杂类晶体，如：$Bi_4Ge_3O_{12}$ (BGO 和 BSO)，$Bi_{12}SiO_{20}$ (以及 $Bi_{12}GeO_{20}$)，CsCl，Gd (MoO_4)$_3$，$Pb_5Ge_3O_{11}$，K_2Mg_2 (SO_4)$_3$，$La_2Ti_2O_7$，La_2TiO_5，$La_2Nb_3O_{14}$，$Bi_{12}ZnO_{19}$，以及 $C_6H_{12}N_4$ (六甲基四氨)，$(NH_4)_2C_2O_4\cdot H_2O$ (草酸铵)，C ($CH_2OH)_4$ 等。这类晶体包括范围较广，它们的成分、性质、对称性以及生长方法等，彼此间都有很大的差别。

$Bi_{12}SiO_{20}$ 和 Bi_4GeO_{12} 均属于立方晶系，分别为 23 点群和 $\bar{4}3$ 点群，均无铁电性。前者是一种优良的光折变材料，它还具有很好的光电导性，因而可制成空间光调制器 (PROM 器件)；后者 (BGO) 既是一种电光晶体，同时还是一种很好的磁光材料。利用该材料稳定的电光性能和优良的光学质量可以制成测量电场强度的光纤电压传感器等。

钼酸钆 [Gd_2 (MoO_4)$_3$] 属于三价稀土金属钼酸盐的一种，β 钼酸钆居里温度 159℃以下具有铁电性和铁弹性，铁电-铁弹相的对称性属正交晶系，点群 2 mm，可利用它制成固态光阀器件，但应用的前景不明朗。钛酸镧 ($La_2Ti_2O_7$) 单斜晶系，点群 2，T_c 约 1 500℃，自发极化性能稳定，并具有抗光损伤的能力。但是它的熔点高达 1 790℃，用红外聚焦加热炉和浮熔区技术可获得较高质量的单晶。该晶体于 1973 年被发现，虽然性能很好，但迄今仍未有很大的发展。这可能是因为在获得大尺寸高质量晶体的技术方向尚未取得突破。此外，钛酸钕 ($Nd_2Ti_2O_7$) 性质与 $La_2Ti_2O_7$ 十分相似，但熔点也达 1 800℃，其情况也与 $La_2Ti_2O_7$ 类似。

上面这几种晶体都为氧化物晶体，它们中的一些晶体如：$Bi_{12}MO_{20}$ 和 $Bi_4M_3O_{12}$ (M = Ge，Si) 生长工艺已十分成熟，可以获得大尺寸的优质晶体，而 $La_2Ti_2O_7$ 等则可用红外线聚焦加热的方法获得较好的晶体。而在应用上，根据各自的特点，也有很好的发展空间。因此，虽然它们不会像 KDP、$LiNbO_3$ 等晶体量大面广，引人注目。但是具有一定的发展潜力，应给予一定的注意。

有机晶体如六次甲基四胺 (HMTA)，基本成分为 $C_6H_{12}N_4$，具有 Td-$\bar{4}3$ m 对称性。此外，如 NNA，MNMA 等均具有较大的电光系数，但总体来说，在电光系数和折射率的温度稳定性，以及光损伤等方面都存在一些问题。因此，虽然已进行了一些电光实验，但仍须作更大的努力，例如采用有机-无机杂化的方法可带来一定的改进。杂类晶体的电光性质见表 6.6-5。

表 6.6-5 一些杂类晶体的电光效应

晶体	对称性	电光系数		折射率	
		$\gamma_{mk}/10^{-10}cm\cdot V^{-1}$	$\lambda/\mu m$	n_i	$\lambda/\mu m$
Bi_4 (GeO_4)$_3$	$\bar{4}3$ m	γ_{41} (*T*) =1.03	0.45~0.62	$n_o=2.7$	
$(CH_2)_6N_4$ (HMTA)	$\bar{4}3$ m	γ_{41} (*T*) =0.71 ~0.8	0.546	$n_o=1.591$	0.589
		γ_{41} (*T*) =0.78	0.633	$n_o=1.594$	0.633
		γ_{41} (*S*) <0.04	0.633		
蓝方石 (矿物)	$\bar{4}3$ m	γ_{41} (*T*) <0.04		$n_o=1.496$	0.589
K_2Mg (SO_4)$_3$	23	γ_{41} (*T*) =0.04	0.546	$n_o=1.535$	0.589
$(NH_4)_2Cd_2$ (SO_4)$_3$	23	γ_{41} (*T*) =0.70	0.546	$n_o=1.606$	0.589
$(NH_4)_2Mn_2$ (SO_4)$_3$	23	γ_{41} (*T*) =0.53	0.546	$n_o=1.57$	0.589

续表 6.6-5

晶体	对称性	电光系数		折射率	
		$\gamma_{mk}/10^{-10}\mathrm{cm\cdot V^{-1}}$	$\lambda/\mu m$	n_i	$\lambda/\mu m$
$Tl_2Cd_2(SO_4)_3$	23	$\gamma_{41}(T)=0.37$	0.546	$n_o=1.730$	0.589
$K_2Mn_2(SO_4)_3$	23	$\gamma_{41}(T)=2.0$	0.453 ~ 0.642	1.62	0.45 ~ 0.65
$Rb_2Mn_2(SO_4)_3$	23	$\gamma_{41}(T)=-1.9$	0.453 ~ 0.642	1.60	0.45 ~ 0.65
$Tl_2Mn_2(SO_4)_3$	23	$\gamma_{41}(T)=2.1$	0.453 ~ 0.642	1.80	0.45 ~ 0.65
$K_2Ni_2(SO_4)_3$	23	$\gamma_{41}(T)=1.0$	0.453 ~ 0.642	1.70	0.45 ~ 0.65
$NaClO_3$	23	$\gamma_{41}(T)=0.4$	0.589 0.42	$n_o=1.515$	
$Na_3SbS_4\cdot 9H_2O$	23	$n_1^3\gamma_{41}(T)=5.66$	1.08		
醋酸双氧铀钠	23	$n_1^3\gamma_{41}(T)=5.62$	0.546	$n_o=1.507$	0.546
$LiKSO_4$	6	$\gamma_C(T)=1.6$	0.546	$n_3\approx n_1=n_2=1.474$	0.546
$LiNaSO_4$	3 m	$\gamma_{22}(T)<0.2$	0.546	$n_1=n_2=1.490$ $n_3=1.495$	
电气石	3 m	$\gamma_{22}(T)=0.3$	0.589	$n_1=n_2=1.63$ $n_3=1.65$	
		$\gamma_{33}(S)=\gamma_{13}(S)=17$	0.633		
$Na_3Li(CrO_4)_2\cdot 6H_2O$	3 m	$\gamma_{22}(T)=0.92$	0.50	$n_1=n_2=1.643$	0.50
		$\gamma_{22}(T)=0.82$	0.52	$n_1=n_2=1.635$	0.52
		$\gamma_{22}(T)=0.77$	0.60	$n_1=n_2=1.615$	0.60
Ag_3AsS_3（淡红银矿）	3 m	$n_1^3\gamma_{13}(S)-n_3^3\gamma_{33}(S)=70$	0.633	$n_1=3.02$	0.633
		$n_1^3\gamma_{22}(S)=29$	0.633	$n_3=2.74$	0.633
$K_2S_2O_6$	32	$\gamma_{11}(T)=0.26$	0.546	$n_1=n_2=1.456$ $n_3=1.1518$	
$Cs_2C_4H_4O_6$	32	$\gamma_{11}(T)=1.0$	0.546	$n_1=n_2=1.546$ $n_3=1.546$	
$SrS_2O_6\cdot 4H_2O$	32	$\gamma_{11}(T)=0.1$	0.546	$n_1=n_2=1.532$ $n_3=1.528$	
Se	32	$n_1^3\gamma_{11}(S)=89$	1.15	$n_1=2.737$ $n_3=3.573$	1.15
		$\gamma_{11}(S)\approx 2.5$	10.6	$n_1=2.64$ $n_3=3.41$	10.6
SiO_2（石英晶体）	32	$\gamma_{44}(T)=-0.47$	0.409 ~ 0.605	$n_3=1.555$	0.546
		$\gamma_{41}(T)=0.2$		$n_1=n_2=1.546$	0.546
		$\gamma_{11}(S)=0.23$（计算）			
		$\gamma_{11}(S)=0.29$			
		$\gamma_{11}(S)=0.174$			
$(C_6H_{12}O_6)_2NaBr-H_2O$	32	$\gamma_{11}(T)=0.1$	0.546	$n_3=1.560$	0.546
$AgGaSO_2$	$\bar{4}2$ m	$\gamma_{63}(T)=3.0$ $\gamma_{41}(T)=1.0$	0.633	$n_1=n_2=2.55$，$n_3=2.50$	0.633
$Gd_2(MnO_4)_3$	$\bar{4}2$ m (450K)	$n_1^3\gamma_{63}(T)=17$	0.633	$n_1=n_2=1.528$	
	mm2 (300K)	$n_1^3\gamma_{13}(T)-n_3^3\gamma_{33}(S)=17.5$	0.633	$n_3=1.901$	0.633
$GdGa_2S_4$	$\bar{4}$	$\gamma_{13}(T)=0.37$ $\gamma_{63}(T)=3.5$	0.50	$n\approx n_2=1.848$	
$(NH_4)_2C_2O_4\cdot H_2O$	222	$\gamma_{41}(T)=230$	0.633	$n_1=n_2=2.3$	0.50
		$\gamma_{52}(T)=330$		$n_1=1.437$	0.65
		$\gamma_{63}(T)=250$		$n_2=1.547$	
		$\gamma(T)<<250$	0.633		
		$\gamma_{63}(S)\approx 2$	0.633		
$NaNO_2$	mm2	$\gamma_{22}(T)-\left(\frac{n_3}{n_2}\right)^3\gamma_{32}(T)=4.1$	0.546	$n_1=1.347$	0.546
		$\gamma_{32}(T)-\left(\frac{n_1}{n_3}\right)^3\gamma_{32}(T)=42$		$n_2=1.415$	
		$\gamma_{22}(T)-\left(\frac{n_1}{n_2}\right)^3\gamma_{12}(T)=0.6$		$n_3=1.661$	
		$\gamma_{43}(T)=-1.9$			
		$\gamma_{61}(T)=-3.0$			
$C(CH_2OH)_4$	2	$\gamma_{52}(T)=1.45$	0.46 ~ 0.70	$n_1=1.528$	

续表 6.6-5

晶体	对称性	电光系数		折射率	
		$\gamma_{mk}/10^{-10}$cm·V^{-1}	λ/μm	n_i	λ/μm
C $(CH_2OH)_4$		$\|\gamma_{12}(T)-\gamma_{22}(T)\|=0.71$	0.40~0.70	$n_1\approx n_3=1.56$	
$CaNb_2O_7$		$\|\gamma_{22}(T)-\left(\frac{n_1}{n_2}\right)^3\gamma_{32}(T)\|=12$	0.63	$n_1=1.97$	
		$\|\gamma_{22}(T)-\left(\frac{n_3}{n_2}\right)^3\gamma_{32}(T)\|=14$	0.63	$n_2=2.16$	
		$\|\gamma_{22}(S)-\left(\frac{n_3}{n_2}\right)^3\gamma_{32}(S)\|=13$	0.63	$n_3=2.17$	
		$\gamma_{12}(S)=6.7$	0.63		
		$\gamma_{22}(S)=25.5$	0.63		
		$\gamma_{22}(S)=6.4$			
		$\gamma_{22}(S)=2.7$			
		$\gamma_{52}(S)<0.6$			
		$\gamma_{63}(S)=0.9$			
$La_2Ti_2O_7$	2	$\|\gamma_a\|=\|\gamma_{22}-\left(\frac{n_3}{n_2}\right)^3\gamma_{32}\|=17$	0.63		
KIO_3	1	$\|\gamma_c\|=\|\gamma_{22}-\left(\frac{n_1}{n_2}\right)^3\gamma_{12}\|=25$			

以上所述，基本上是介绍一次电光效应的有关情况，关于二次电光效应在谈到立方晶系钙钛矿型晶体时已有所述及。但总体来说，二次电光晶体为数不多。一般来说，材料的介电常数愈大，其克尔效应越显著，其中钽铌酸钾（KTN）居里温度接近室温，通过调节其组分改变居里温度，可能成为一种有应用前途的二次电光晶体材料。

编写：冯锡淇（中国科学院上海硅酸盐研究所）

第7章　声　光　晶　体

当介质中存在弹性应力或应变时，介质的密度发生了变化，其折射率也将发生变化，这就是弹光效应。声波是弹性波，当光通过存在超声波的介质时，光将被由弹光效应而形成的位相光栅所衍射，产生声光互作用，具体说就是光被介质中的超声波衍射或散射的现象，这就是声光效应。由于衍射，光束将发生偏转、频移和强度变化。利用衍射光束的这些性质，可以改变光的传播特性。这已被广泛应用于光电子技术、光信息处理、激光调 Q、锁模技术以及对物质的弹性性质、弹光性质、磁弹性质等方面的研究。

1　声光效应的理论

1.1　两种衍射类型

设以某种方式注入声光晶体的超声波是一个宽度为 L，波长为 λ_s 的平面纵波，并用波长为 λ 的光入射到这个超声波之上。超声波通过晶体所起的作用如同是一个位相光栅，光栅常数等于 λ_s，光束通过后产生衍射，此种声光互作用产生的光栅有两种类型。

(1) 拉曼-内斯（Raman－Nath）衍射

当入射光与声波波阵面平行时，且 $l << \frac{\lambda_s^2}{\lambda}$ 时，即在声光相互作用长度（l）比较短，超声频率 $f_s\left(f_s=\frac{V_s}{\lambda_s}，V_s\text{ 为}\right.$ 超声速度）比较低的情况下，出现正常衍射现象，即在中心未衍射的入射光束两侧出现若干对称的一级、二级和更高级的衍射光束。如图 6.7-1 所示，各级衍射光的衍射方向可按下式计算：

$$\lambda_s \sin\theta_n = n\lambda \qquad (n=1,2,3,\cdots\cdots) \qquad (6.7\text{-}1)$$

式中，θ_n 为第 n 级衍射角，λ 为入射光波长。在一般情况下，声场越强，衍射光的强度越强，所出现的衍射波也越多。如果入射光束与声波阵面成一倾斜角 ϕ 时，在未衍射光束两侧仍然出现对称的各级衍射光束，衍射光束方向仍满足

$$\lambda_s \sin\beta_n = n\lambda \qquad (n=1,2,3,\cdots\cdots) \qquad (6.7\text{-}2)$$

式中 β_n 为第 n 级衍射角。

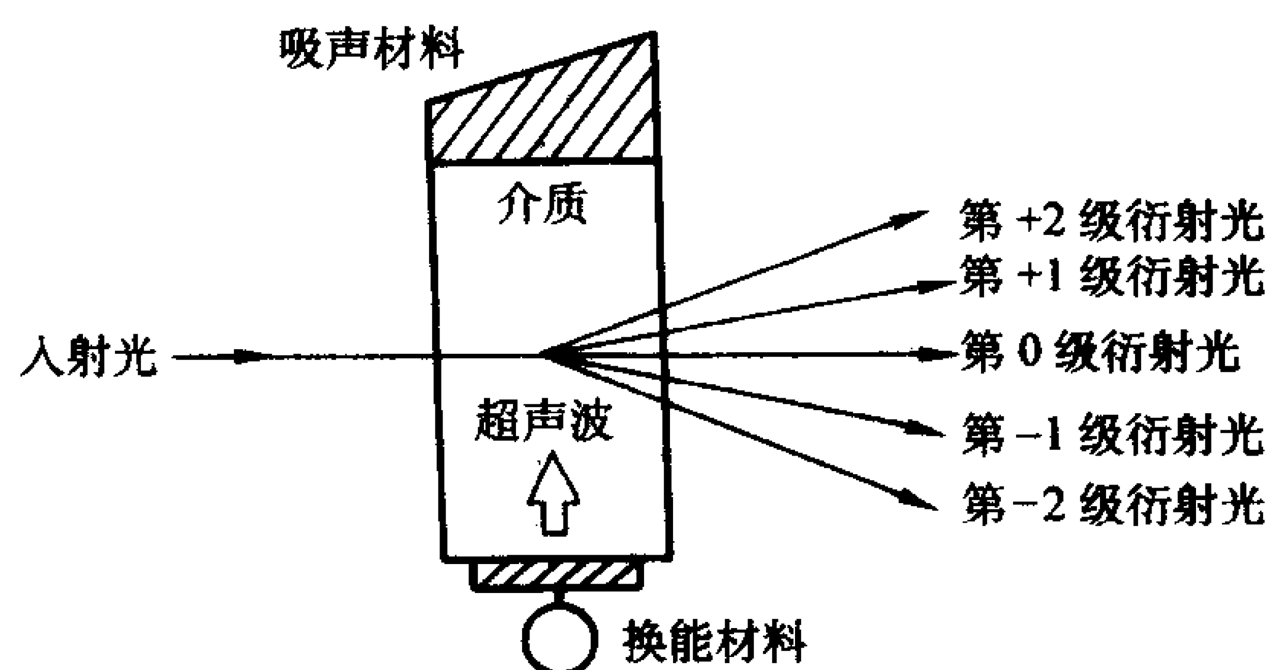


图 6.7-1　拉曼－内斯衍射示意图

当入射光束倾斜入射时，各级超声衍射光的强度随入射角 ϕ 改变而变化，在未衍射光束两侧的同级衍射线的光强度一般也不一样。

(2) 布拉格（Bragg）衍射

如果 $l >> \frac{\lambda_s^2}{\lambda}$，即当超声波频率比较高（一般在 20 MHz 以上）时，声光相互作用长度 l 比较大的情况下，除 0 级衍射光外，只产生一级衍射光。光束的入射角等于衍射角，并满足布拉格条件，如图 6.7-2 所示。

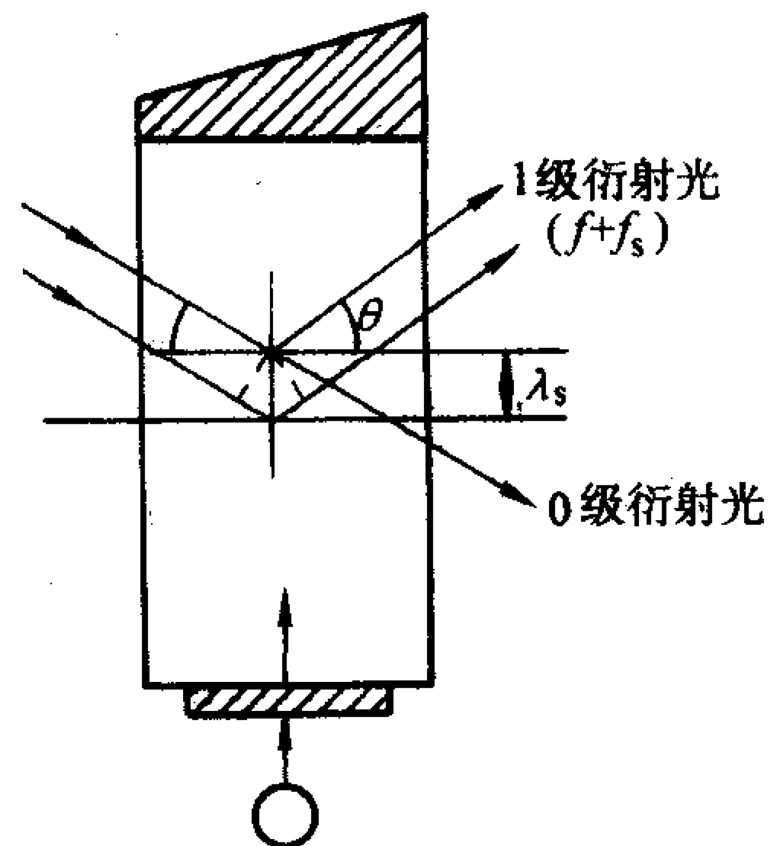


图 6.7-2　布拉格衍射示意图

$$2\lambda_s \sin\theta = \lambda \qquad (6.7\text{-}3)$$

式中 θ 为光束的衍射角，这是正常衍射的一种特殊情况，在这种情况下的衍射可以看作是反射。

利用晶体的弹光效应，可以制作出多种声光器件，例如利用衍射光强度随超声波强度成正比的性质，可以制作出光强度调制器；利用衍射光频移的特性可以产生调频光等。

1.2　正常和异常声光效应

1) 正常声光效应　入射光和出射光有相同偏振态的称为正常声光效应。这种情况的声光效应与各向同性介质有超声波传播时的声光效应类似。晶体相当于一个位相光栅，光通过时将发生衍射。

2) 异常声光效应　入射光和出射光有不同偏振状态的称为异常声光效应。这时晶体中传播的声波是切变波。所谓切变波是指应变张量 $[S_{kl}]$ 中，S_6（或 S_4，S_5）$\neq 0$，则光率体方程将出现交错项。光进入晶体后将不可能保持偏振态不变，而将发生旋转成为椭圆偏振光，其出射光的偏振态随晶体厚度而变化。这时的声光栅射不再能应用各向同性介质的位相光栅来处理。

1.3　声光系数的测量

在前节所述两种类型的衍射中，当衍射光不是太强时，一级衍射光的相对强度

$$\frac{I_1}{I_0}=\frac{\pi^2}{2\lambda_s}M_2P_s\times\frac{L}{H}=\frac{\pi^2}{2\lambda^2}\times\frac{n^6p_{ijkl}^2}{\rho V_s^3}\times\frac{L}{H} \qquad (6.7\text{-}4)$$

式中，λ_s 和 V_s 为声波波长和声速，P_s 为声功率，n 和 ρ 为折射率和密度，L 和 H 分别为声光相互作用长度和声柱高度。如能测出 P_s 和相对光强 I_1/I_0，则可计算出声光性能指数 M_2。$M_2=\frac{n^6p_{ijkl}^2}{\rho V_s^3}$，式中弹光系数 p_{ijkl} 是一四阶张量，在各向同性介质中它简化为一个标量 p，即 $M_2=n^6p^2/\rho V_s^3$。因此，用声光衍射法可直接得到介质的声光性能指数。但是，直接测量声光交互作用区的声功率是相当麻烦的。此后，用比较法较好地解决了这一困难，这是目前普遍采用的方法，在很多情况下，用熔石英作为标准试样。

1.4　声光效应的应用

声光效应已被广泛应用于激光调制技术，包括光调制、

调 Q、光偏转、可调谐滤光器等，现分述如下。

(1) 声光调制

声光调制器的结构通常由声光介质、电－声换能器、吸声（或反射）装置及驱动电源组成，如图 6.7-4 所示。作为调制器，都是将零级光或一级衍射光作为输出，不需要的其他级衍射光用光阑挡去。当超声波功率随着调制信号改变时，衍射光强将随之改变，从而实现光的强度调制，A_m 为信号波幅，设用调制信号 $a_{(t)} = A_m\cos\omega_m t$ 对高频振荡源进行调制，则得到载波电压振幅为 $V_m(t) = A_0(1 + m\cos\omega_m t)$。这表明当对高频振荡电压作幅度调制时，衍射光强 I_1 便受到调制信号的调制。

上面已提到构成声光调制器的几个要素，其中声光介质的性能对调制器质量有直接影响。选择材料的原则应使调制器的调制效率要高，调制带宽要宽。这两个指标分别由声光衍射效率的品质因数 M_2 和带宽的品质因数 M_1 表征。由 Bragg 条件 $\sin\theta_B \approx \theta_B = \frac{\lambda}{2\lambda_s}$ 可知，当 $\theta_B = \frac{\lambda}{2\lambda_s}$ 时的一级衍射光强一半时，声频的变化量 Δf_s 为 Bragg 带宽，有 $\Delta f_s = 1.8nV_s^2/\pi\lambda lf_s$。这里的 $M_1 = nV_s^2M_2$。

图 6.7-4 中电－声换能器采用的材料有 $X-0°$切割的石英晶片和 $Y-36°$切割的铌酸锂晶片。吸声器放在超声源（换能器）的对面，常用的吸声介质是金属铝。

声光和电光的调制机理十分类似，但声光调制所需驱动功率远比电光的小。但电光调制的带宽比声光宽，此外，声光调制的热稳定性较高。

(2) 声光偏转

声光偏转器的结构与声光调制器相同，它的工作示意图如图 6.7-3 所示。在满足 Bragg 条件情况下，由于 Bragg 角 θ_B 一般很小，故有 $\theta_B \approx \lambda/2\lambda_s$，则衍射光和入射光之间的夹角，即偏转角 θ 为

$$\theta = 2\theta_B = \lambda/\lambda_s = \frac{\lambda}{V_s}f_s \tag{6.7-5}$$

可见改变超声波频率 f_s，就可改变光束的偏转角，从而达到控制光束传播方向的目的，即 $\Delta\theta = \frac{\lambda}{V_s}\Delta f_s$。

一个光偏转器不仅要看其偏转角的大小，还要看其分辨点数（分辨率）N，它与声波穿过光束直径 D 所需的渡越时间有关，希望声速 V_s 要小。如果声光介质是各向异性晶体，则产生所谓异常 Bragg 衍射，在此情况下，对应一个入射角变化 $\Delta\theta_i$，有一个大得多的衍射角变化 $\Delta\theta_d$，所以可得到较大的可分辨点数。目前，利用二氧化碲 TeO_2 等异常 Bragg 衍射偏转器因具有小型、高效及可分辨点数等优点而受到广泛重视。

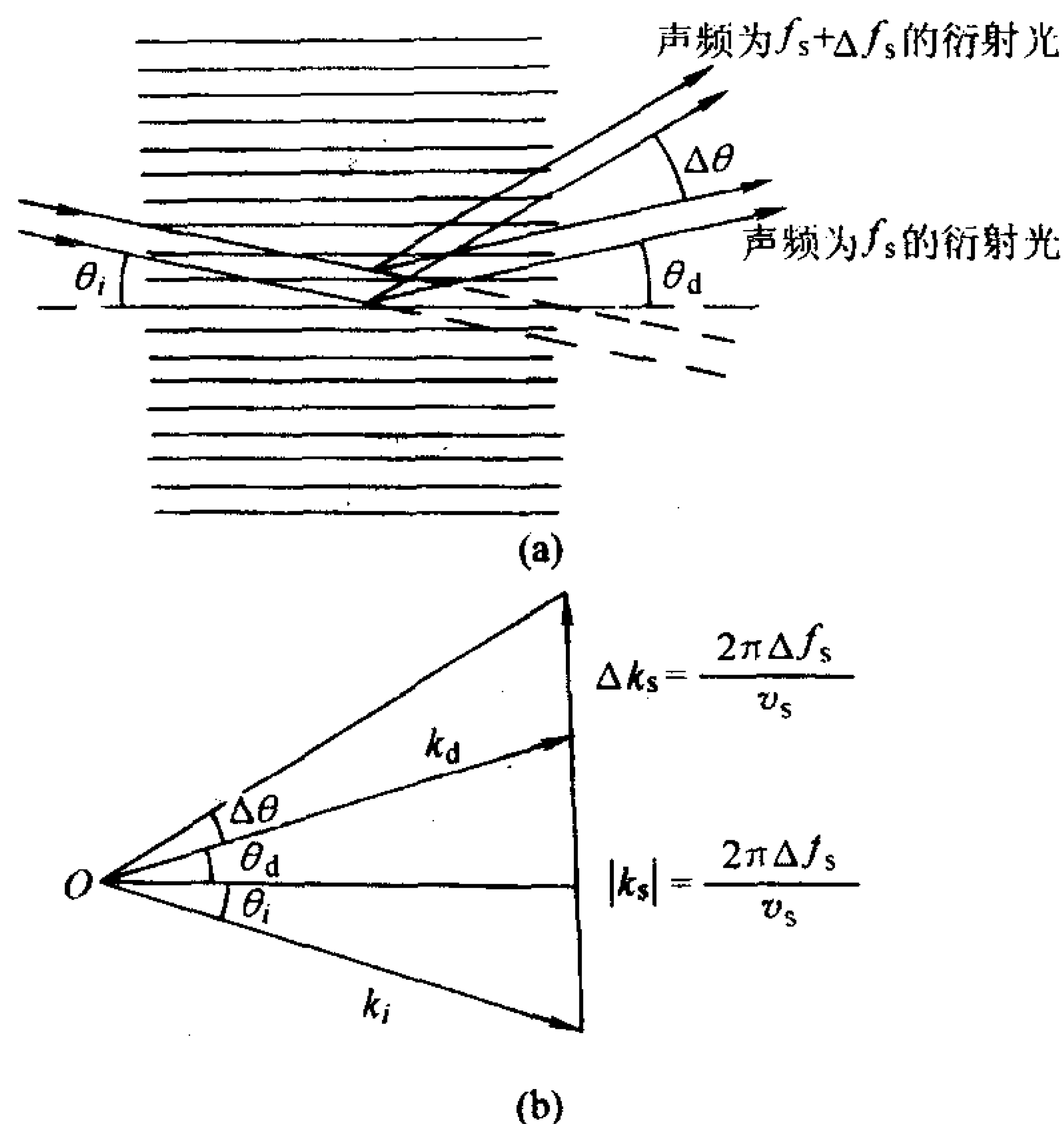


图 6.7-3 声光频率改变引起衍射光偏转角改变的示意图

(3) 声光调 Q

声光调 Q 是利用激光通过声光介质中的超声场时，产生衍射造成光的偏折来控制激光器 Q 值的一种方法，图 6.7-4 是一个声光调 Q 激光器的示意图。声光 Q 开关器件与一般的声光调制器结构相似，多采用 Bragg 衍射方式，并采用行波的形式。由于它所需调制电压较低（小于 200 V），故能对连续激光器调 Q，获得高重复频率（1～20 kHz）。但由于 Q 值跃变速度较慢（1～2 μs），所以输出脉冲较宽，得到峰值功率为几百千瓦，脉宽约为几十纳秒的巨脉冲。与之相比，电光调 Q 开关属于快开关型，可以获得峰值功率几十兆瓦以上，脉宽几十纳秒以内的巨脉冲输出，缺点是需要几千伏的高压脉冲。

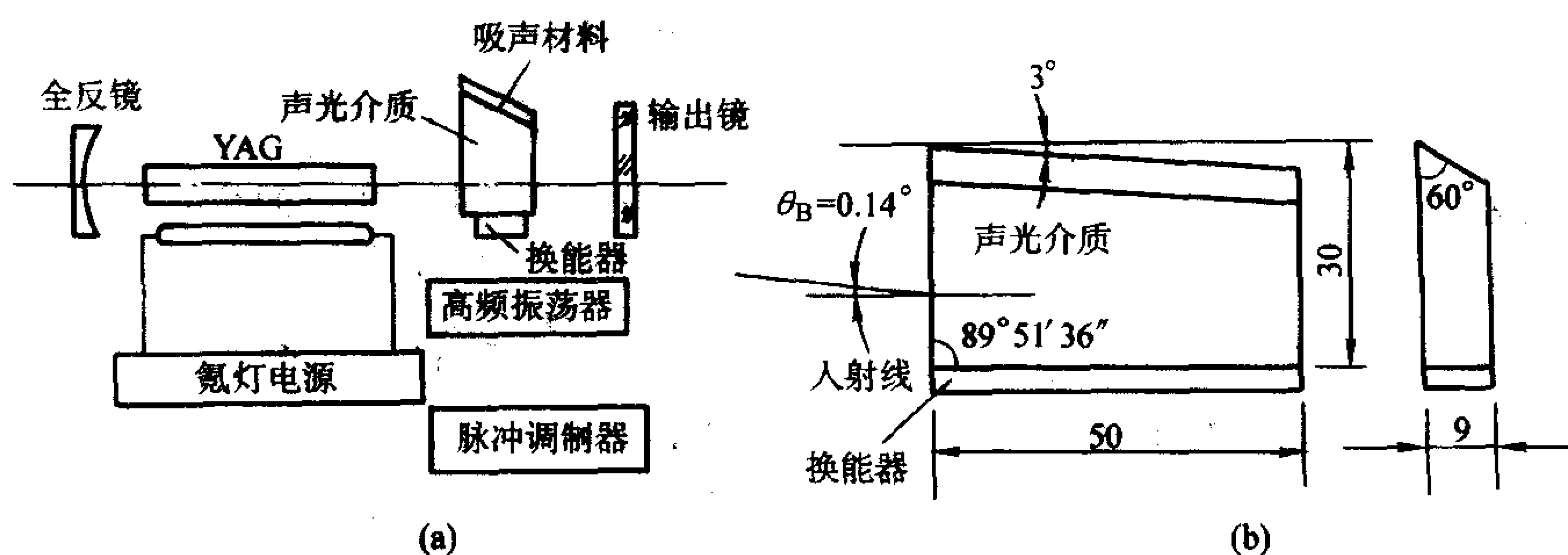


图 6.7-4 (a) 声光调 Q 激光器示意图 (b) 声光器件结构示意图

(4) 声光可调谐滤波器

声光可调谐滤波器是一种新型分光器件，它具有调制、偏转和滤光等功能，它作为一种色散元件，可取代常规的光栅技术，被称作新一代的单色器。

声光可调谐滤波器由各向异性的声光晶体（一般为 TeO_2）和键合在其上的换能器构成。被调制的声光介质如同一块位相光栅，起到衍射分光的作用。衍射光的波长是入射光的入射角和超声波频率的函数，这样，光谱的波长扫描就可以通过改变所加的射频信号的频率来实现。按声光晶体中超声波与光波的传播方向的关系，它可分为共线声光可调谐滤波器（CB－AOTF）和非共线声光可调谐滤波器（Non－AOTF）两种。在非临界相位匹配（入射光和衍射光波波矢在波矢面处的切线保持平行）条件下，衍射光的波长与介质中的声波频率、入射光波的入射角关系如下：

$$\lambda_o = V\Delta n\,(\sin^4\theta_i + \sin^2 2\theta_i)^{1/2}/f \tag{6.7-6}$$

式中，θ_i 为光波入射角，$\Delta n = |n_e - n_o|$，n_e 和 n_o 分别为 e 光和 o 光在声光介质中的折射率。

声光可调谐滤波器是一种电调谐滤波器，调谐范围宽、电调谐速率高并有很好的光谱分辨率。而且，在非临界相位匹配时具有较大的视场角，因此可用于光谱成像系统。与传统的成像光谱仪相比，具有结构简单、体积小、无运动部件等优点，有很好的发展前景。

1.5 声光晶体的品质因数

评价声光材料的性能通常用三个优值因子，即

$$M_1 = n^7 P^2 / \rho V_s^2 \tag{6.7-7}$$

$$M_2 = n^6 P^2 / \rho V_s^3 \tag{6.7-8}$$

$$M_3 = n^7 P^2 / \rho V_s^2 \tag{6.7-9}$$

式中，n、P 和 ρ 分别为折射率、光弹常数和密度。

M_1 表征声光介质的 Bragg 带宽，M_2 与声光介质的衍射效率成正比，M_3 则决定了声光介质中声波穿过光束的滤越时间，在声光偏转应用中要求大的 M_3，而通常用 M_2 代表声光材料的性能。

在实际应用中，除上述材料参数外，还要求声速的温度系数小、晶体的透光范围宽、透过率高、光学均匀性和折射率均匀性好等。另一个重要的参数是材料的超声波吸收系数 α 要低，它可用下式表示：

$$\alpha = A f_s^2 / \rho V_s^5 \tag{6.7-10}$$

式中，A 为一与材料有关的常数，说明声吸收系数随声波频率的平方增加，而与声速的五次方成反比。

在探索新的声光材料时，下列规律可供重要的参考：

① 晶体组分中含有高极化率的离子如 Pb^{2+}、Te^{4+}、I^- 等离子，它们的折射率高；

② 低熔点晶体，熔点低的晶体一般都较软、声速低；

③ 晶体中含有重离子，如 Pb^{2+}、Te^{4+}、I^- 等，这些晶体密度高，声速也低。

2 声光晶体

设计具有高衍射效率的声光器件，要选择高优值因子的声光介质。虽然具有声光效应的介质很多，如玻璃、甚至液体如水等。但晶体材料具有最高的品质因数和应用价值，另一个重要优点是晶体在物理上的各向异性，使之从声学和光学的组合选择使用方向，得到最优异的声光性能。常用的声光晶体材料分述如下。

1) 钼酸铅（$PbMoO_4$）　它与 TeO_2 是在声光晶体中应用得最广泛的晶体材料，它不是铁电体，也不是压电体，但有很高的声光优值，属四方晶系，被称为钼铅矿。它具有层状结构，解理面垂直于 C 轴，C_{4h}（4/m）点群，光学透过范围从 0.42～5 μm。它的一个显著优点是［001］方向传播的纵波性能指数 M_2 对常光和异常光的衍射强度几乎相等。所以在一些器件结构如 $X-Y$ 两维偏转应用时十分方便。$PbMoO_4$ 晶体的熔点为 1 060℃，一般用提拉法在空气中生长。虽然熔点不高，但在研究初期，晶体中存在组分偏离、脱溶、包裹物和色心等多种类型的晶体缺陷。但现在晶体生长工艺已趋于成熟，能生长出具有优良光学质量的大尺寸晶体。它不仅大量应用于各种声光器件，也是一种良好的双折射晶体。

2) 氧化碲（TeO_2）　TeO_2 有三种结晶形态：α-TeO_2 属四方晶系的金红石型结构，β-TeO_2 属正交晶系的板钛矿型结构和 γ-TeO_2 属金红石型结型变型的亚金红石结构，又称对位黄碲矿晶体。人工合成的 TeO_2 晶体是第三种，也是四方晶系，D_4-422 点群，它具有极好的声光特性，也是一种光活性（optical activity）晶体。其声光性能除声吸收系数较大外，其他性能均优于 $PbMoO_4$。它的透光范围从 0.35～5 μm，特别是在短波区它比 $PbMoO_4$ 向紫外区推进了约70 nm，这对于器件的短波应用很有价值。TeO_2 的最大特点是具有很强的声光各向异性。例如用 $\lambda = 632.8$ nm 的光束沿［110］方向传播，在［$1\bar{1}0$］方向偏振的剪切波，其 M_2 最大值为 $120 \times 10^{-18} s^3/g$，声速 V_s 为 6.16×10^3 m/s。TeO_2 的优点在制作非共线的声光可调谐滤波器时得到充分地展示。TeO_2 的熔点较低，为 733℃，在早期多采用提拉法，但由于在熔点附近 TeO_2 易挥发，毒性大。故生长时需充气加压（氧或氩气），以减少组分挥发，工艺设备较复杂。此后，采用坩埚下降法，可有效防止组分的挥发和 X 毒，设备也较简单，现已能大量生产光学性质优良的大尺寸晶体。

3) 铌酸锂（$LiNbO_3$）和钽酸锂（$LiTaO_3$）　它们是熟知的被广泛应用于电光、非线性光学和压电的铁电晶体，而且，生长光学性质优异的大尺寸晶体的生长工艺已相当成熟。它们也具有相当好的声光性能，但它们最大的特点是声吸收系数很低。因此，将成为高频声光介质的未来候选者。

4) 锗酸铋（$Bi_4Ge_3O_{12}$）　它属于立方晶系，$\bar{4}3m$ 点群，光学各向同性，光学透过范围从 0.3～0.6 μm，无自然双折射和光活性。它是一种著名的闪烁晶体材料，在高能物理和医学成像中有广泛的应用。BGO 晶体的熔点 1 050℃，晶体生长工艺已十分成熟。它具有中等的声光优值 M_2，略高于 $LiNbO_3$，但几乎是熔石英的 5 倍。虽然与 $PbMoO_4$ 和 TeO_2 相比，它的声光优值并不突出，但重要的是 BGO 晶体或掺杂后同时具有电光、磁光、光折变和激光性能，如再加上声光性能，可能成为一种十分独特的复合功能光电子晶体。

5) 钨酸铅（$PbWO_4$）　它与 $PbMoO_4$ 同属四方晶系，它们的物理性质也颇多相似。早在 1969 年，它就与 $PbMoO_4$ 一起被发现，是一种有希望的声光材料。但当时的技术难以得到大晶体，故未能作深入的研究。最近的研究表明，它的声光品质因数与 $PbMoO_4$ 十分接近，M_2 几乎相等。而且，它的透过范围从 0.35～5.5 μm，比 $PbMoO_4$ 向紫外区移动了约 70 nm，与 TeO_2 接近。所以由于制作的声光器件可以在更短的波段应用，如 He－Cd 激光（442 nm）。而且经掺入稀土离子改性后，RE: PWO 晶体在短波区有更好的抗辐照性能。$PbWO_4$ 的熔点是 1 123℃，晶体生长可以用提拉法或坩埚下降法，且均能得到优质的大尺寸晶体。

6) 红外区的声光晶体　红外声光器件对于光通讯、激光雷达、激光加工和光谱调谐是十分重要的。由于偏转效率与光波波长的平方成反比，因此，材料必须有很高的声光优值。一般选取仅在红光到红外区透明的材料，例如一些半导体单晶如 Ge、Te、GaP 和 GaAs 等，它们具有优良的声光性能，而且晶体生长技术也已很成熟。此外，一些硫化物和硒化物如 $\alpha-HgS$、Tl_3AsS_4 和 Tl_3AsSe_4 具有特别好的性能，但晶体生长技术有待改进，例如 $TlAsSe_3$ 已应用于制作声光可调谐滤波器。近年来，弛豫铁电体单晶铌镁酸铅（PMN－PT）和铌锌酸铅（PZN－PT）是一种固溶体，它们也具有很高的声光优值。例如最近的测试表明 PZNT 92/8 单晶的声光优值几乎是 TeO_2 的两倍。但由于上述两种晶体在可见区的透过率较低。因此，更可能在红外光波段得到应用。

表 6.7-1 和表 6.7-2 中列一些晶体材料的声光特性，按声吸收系数 α 的不同分列二表中。

表 6.7-1 晶体的声光特性（$\alpha \geqslant 5$ 的物质）

声光介质	测定光波长/μm	密度 ρ /g·cm^{-3}	超声波				光		性能指数			透光区 /μm
			模式	传播方向	声速 V /（$\times 10^5$ cm·s^{-1}）	吸收系数 α/dB·(cm GHz^2)$^{-1}$	偏振方向①	折射率 n	M_1 /10^{-7} cm·s^3·g^{-1}	M_2 /10^{-18} cm^2·s·g^{-1}	M_3 /10^{-12} cm·s^2·g^{-1}	
GaP	0.633	4.13	纵波	[110]	6.32	6.3	//	3.31	590	44.6	93.5	0.6～10
α-HIO_3	0.633	5.0	//	[001]	2.44	10	[100]	1.98	103	86	42	0.3～1.8
$PbMoO_4$	0.633	6.95	//	[001]	3.63	15	[100]	2.386	113	36.1	31.3	0.42～5.5
	0.633						//	2.262	108	36.3	29.8	
TeO_2	0.633	6.00	//	[001]	4.20	15	[100]	2.260	142	34.5	32.7	0.35～5
	0.633		横波	[110]	0.6	290	任意②	2.260	68.6	793	111	
$Pb_4(GeO_4)(VO_4)_2$	0.633	7.15	纵波	[001]	3.45	19	//	2.275	137	50.6	39.7	0.52～5.5
Tl_3AsS_4	0.633	6.20	//	[001]	2.15	29	//	2.825	1 040	800	480	0.6～12
	1.153							2.626	620	510	290	
α-HgS	0.633	8.1	//	[001]	2.45	29	[100]	2.887	1 670	960	680	0.62～16
Ge	10.6	5.33	//	[111]	5.50	30	//	4.00	10 200	840	1 850	2～20
Te	10.6	6.24	//	[100]	2.2	40	//	4.8	10 200	4 400	4 640	5～20
GaAs	1.153	5.34	//	[110]	5.15	45	//	3.37	925	104	179	1～11
Pb_2MoO_5	0.633	7.10	//	X③	2.96	45	[010]	2.183	242	127	82	0.4～2.5 以上
$Bi_4Ge_3O_{12}$	0.633	7.13	//	[001]	4.10	8	任意	2.097	26.9	7.6	6.6	0.30～6
$PbWO_4$	0.633		//	[001]	2.37			2.233	12.7	23.6	22.2	0.35～5.5

① //表示与超声波传播方向平行。
② 沿近乎 C 轴的方向入射。
③ 光学弹性轴的 X 方向。

表 6.7-2 晶体的声光特性（$\alpha \geqslant 5$ 的物质）

声光介质	测定光波长/μm	密度 ρ /g·cm^{-3}	超声波				光		性能指数			透光区 /μm
			模式	传播方向	声速 V /km·s^{-1}	吸收系数 α/dB·(cm·GHz^2)$^{-1}$	偏振方向①	折射率 n	M_1 10^{-7} cm·s^3·g^{-1}	M_2 10^{-18} cm^2·s·g^{-1}	M_3 10^{-12} cm·s^2·g^{-1}	
$Sr_{0.75}Be_{0.25}Nb_2O_5$	0.633	5.4	纵波	[001]	5.5	4	//	59.3	8.62	10.8	10.8	0.4～6
$Bi_{12}GeO_{20}$	0.633	9.22	//	[110]	3.42	3	任意	29.5	9.91	8.64	8.64	0.45～7.5
SiO_2	0.589	2.65	//	[110]	5.73	3	[001]	12.1	2.37	2.11	2.11	0.12～4.5
$SrTiO_3$	0.633	5.12	//	[100]	7.88	1.3	//	24.4	1.60	3.10	3.10	0.4～5
YAG	0.633	4.55	横波	[100]	5.03	1.1	任意	1.1	0.25	0.23	0.23	0.3～5.5
TiO_2	0.633	4.6	纵波	[100]	7.9	0.6	[010]	62.5	3.93	7.97	7.97	0.45～6.2
Al_2O_3	0.633	4.0	//	[001]	11.2	0.2	//	7.32	0.34	0.66	0.66	0.15～6.5
$LiNbO_3$	0.633	4.64	//	[100]	6.57	0.15	②	66.5	7.0	10.1	10.1	0.4～4.5
$LiTaO_3$	0.633	7.45	//	[001]	6.19	0.1	//	11.4	1.37	1.84	1.84	0.4～5

① //表示与超声波传播方向平行。
② 在（100）面内，沿与［001］轴成55°夹角的方向传播的寻常光。

编写：冯锡淇（中国科学院上海硅酸盐研究所）

第8章　光学晶体

1　光在介质中的传播

1.1　材料的折射率

光线入射到界面时，部分光从界面上反射，其余部分进入第二介质形成折射，如图 6.8-1 所示，它们之间满足如下关系：

$$\frac{\sin\theta_1}{\sin\theta_2} = n_{21} \qquad (6.8\text{-}1)$$

式中 n_{21} 称为第二介质相对于第一介质的折射率，如介质 1 为真空，则上式可写为

$$\frac{\sin\theta_1}{\sin\theta_2} = n \qquad (6.8\text{-}2)$$

n 简称为介质 2 的折射率，表 6.8-1 列出了各类晶体的折射率。

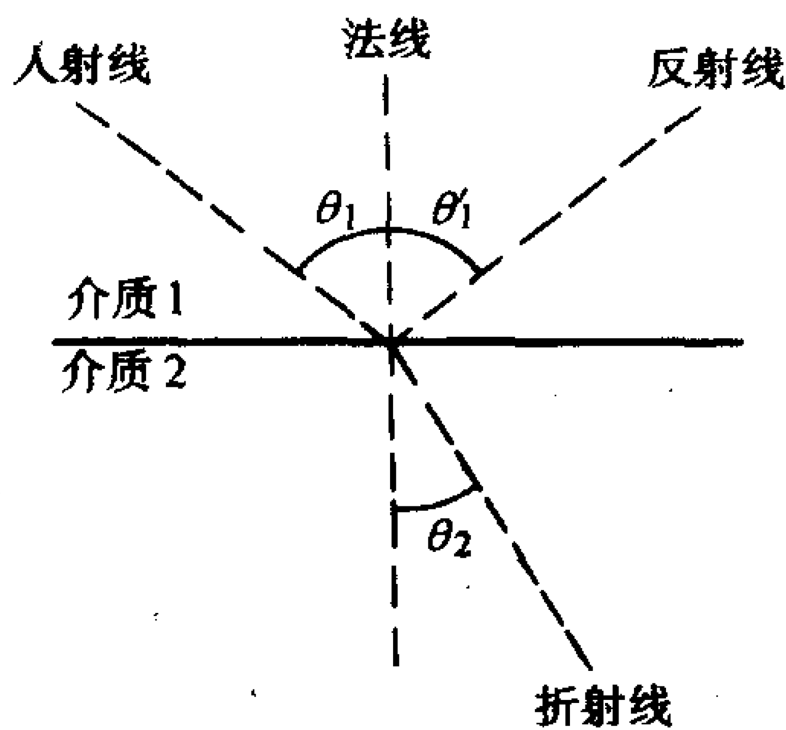


图 6.8-1　光的反射和折射

影响折射率的因素有：①构成材料元素的离子半径；②材料的结构、晶型和非晶态；③材料所受的内应力；④同质异构体。如石英玻璃和石英晶体材料组分相同但折射率却有较大差异。

1.2　材料对光的吸收

假设强度为 I_0 的平行光束通过厚度为 l 的均匀介质，如图 6.8-2 所示。光通过一段距离 l_0 后，强度减弱为 I，可表达为

$$I = I_0 e^{-\alpha l} \qquad (6.8\text{-}3)$$

式中，α 为光吸收系数，cm^{-1}。

表 6.8-1　各种玻璃和晶体的折射率

材料	平均折射率	双折射
玻璃组成		
由正长石（$KAlSi_3O_8$）组成的	1.51	
由钠长石（$NaAlSi_3O_8$）组成的	1.49	
由霞石正长岩组成的	1.50	
氧化硅玻璃	1.458	
高硼硅酸玻璃（90% SiO_2）	1.458	
钠钙硅酸玻璃	1.51～1.52	
硼硅酸玻璃	1.47	
重燧石光学玻璃	1.6～1.7	
硫化钾玻璃	2.66	
晶体		
四氯化硅	1.412	
氟化锂	1.392	
氟化钠	1.326	
氟化钙	1.434	
刚玉（Al_2O_3）	1.76	0.008
方镁石 MgO	1.74	
石英	1.55	0.009
尖晶石 $MgAl_2O_4$	1.72	
锆英石 $ZnSiO_4$	1.95	0.055
正长石 $KAlSi_3O_8$	1.525	0.007
钠长石 $NaAlSi_3O_8$	1.529	0.008
钙长石 $CaAl_2Si_2O_8$	1.585	0.008
硅线石 $Al_2O_3 \cdot SiO_2$	1.65	0.021
莫来石 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	1.64	0.010
金红石 TiO_2	2.71	0.287
碳化硅	2.68	0.043
氧化铅	2.61	
硫酸铅	3.192	
方解石 $CaCO_3$	1.65	0.17
硅	3.49	
碲化镉	2.74	
硫化镉	2.50	
钛酸锶	2.49	
铌酸锂	2.31	
氧化钇	1.92	
硒化锌	2.62	
钛酸钡	2.40	

材料对入射光的吸收特性有很强的依赖关系：例如：金属对光能的吸收很强烈，这是因为金属的价电子处于未满带。但是电介质材料，包括晶体、玻璃对光的吸收与其禁带宽度密切相关。如在可见光区有良好的透过性，而在短波区，当光子能量大于 E_g，光吸收系数骤然增大，光吸收边的波长可根据材料的禁带宽度求得

$$E_g = h\nu = h \times \frac{C}{\lambda} \qquad (6.8\text{-}4)$$

式中，h 为普朗克常数，$h = 6.63 \times 10^{-34}$ J·s；λ 为光线波长；C 为光速；常见材料的 E_g 变化范围很大，以半导体材料为例从窄禁带的锑化铟为 0.18 eV，到硅的 1.12 eV，砷化镓的 $E_g = 1.42$ eV，而对宽禁带半导体如六方碳化硅为3.0 eV，而氧化锌的室温禁带宽度则可达 3.36 eV。绝缘晶体的 E_g 在约 4 eV 到 10 eV 左右，如 NaCl 的 $E_g = 9.6$ eV，其光吸收边波长

约为 129 nm。而氟化锂和氟化钙的 E_g 则分别为 14 eV 和 10 eV，显然它们是优良的透深紫外光的光学材料。此外，在红外区的吸收峰是因为晶格振动与入射光子发生谐振，要使谐振点的波长尽可能远离可见光区，则需选择较小的材料热谐振频率 υ，它与材料常数的关系为

$$\upsilon^2 = 2\beta\left(\frac{1}{M_c} + \frac{1}{M_a}\right) \tag{6.8-5}$$

式中，β 是与组分离子之间结合力有关的常数。M_c 和 M_a 分别为阳离子与阴离子的质量。所以，为了有较宽的透过范围，最好有高的 E_g 值和弱的原子间结合力以及大的离子质量。例如具有高原子量的一价碱金属卤化物是十分优秀的。

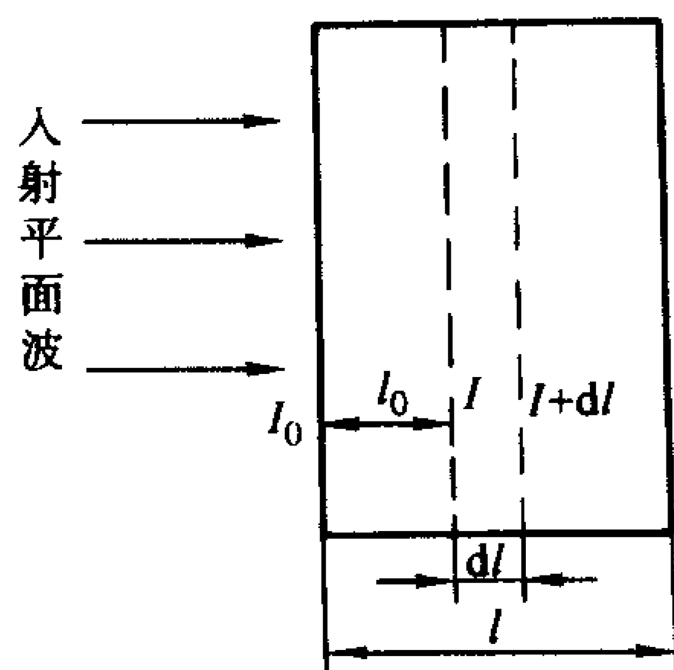


图 6.8-2 光的吸收

1.3 光的色散

材料的折射率随入射光的波长增加而减小的性质称为折射率的色散，在给定的入射光波长情况下，材料的色散为

$$色散 = \frac{dn}{d\lambda} \tag{6.8-6}$$

表征材料的色散值最常用的是倒数的相对色散，即色散系数

$$\nu = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C} \tag{6.8-7}$$

式中，n_D，n_F 和 n_C 分别为以钠的 D 谱线（589.29 nm），氢的 F 谱线（486.13 nm）和 C 谱线（656.27 nm）为光源测得该材料的折射率，由上式确定色散系数。

此外，折射率带随温度的改变而变化，以 $\frac{dn}{dT}$ 表示材料在温度升高 1℃时的增值。$\frac{dn}{dT}$ 愈大，则其热畸变性质愈严重。由于有些材料需要在温度变化很大的环境下工作，则将对整个系统的运转产生不利的影响。

1.4 非线性折射率

当入射光强度很高时（如激光），介质极化的非线性效应就不能忽略，材料的折射率可表达为

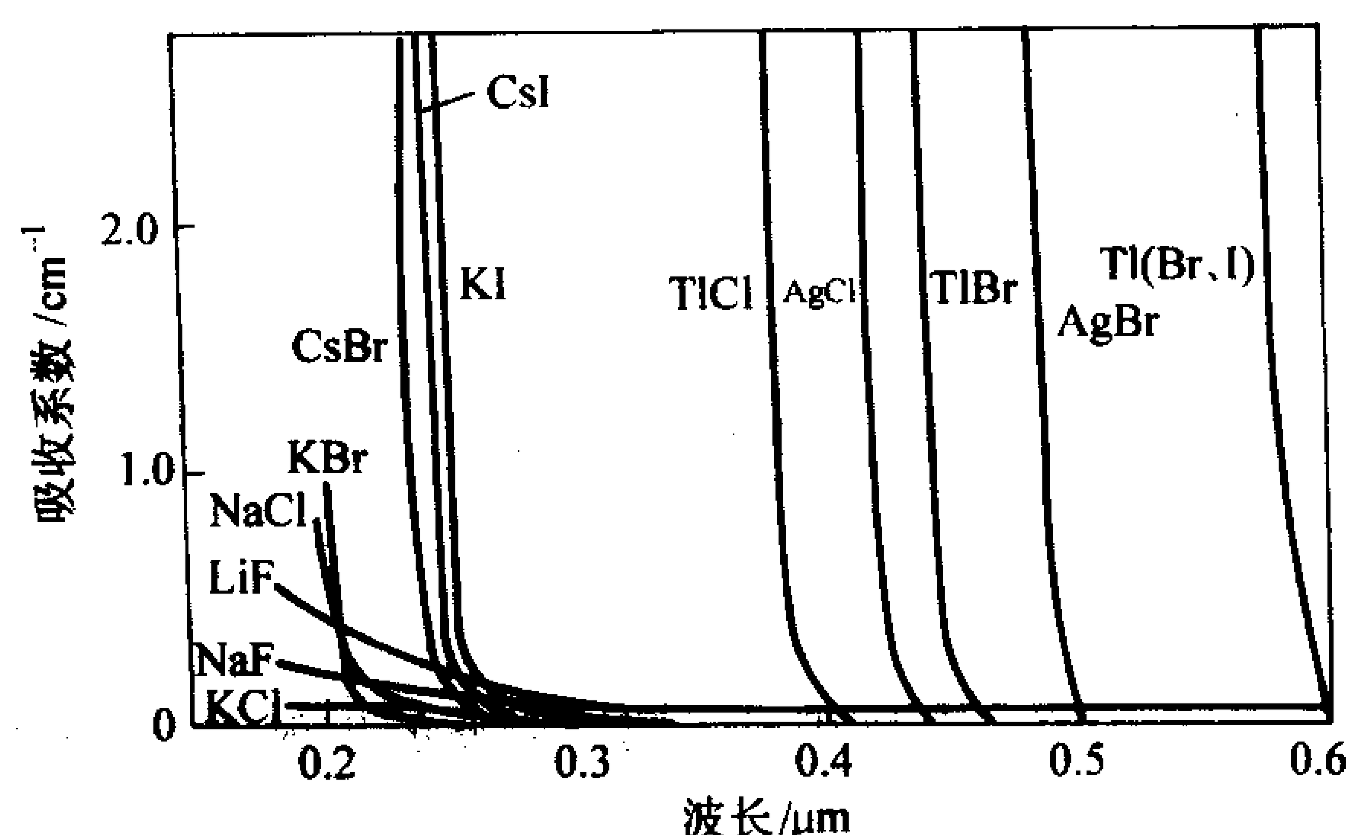
$$n = n_o + n_2 E^2 \tag{6.8-8}$$

式中，E 为光场的电场强度；n_2 为非线性折射率，当 $n_2 > 0$，由于一般地光束中心的光强高，将造成入射光束的自聚焦现象。若 $n_2 < 0$，则造成光束的散焦。这些将对光束的正常传播带来不良后果，甚至造成材料的损伤。

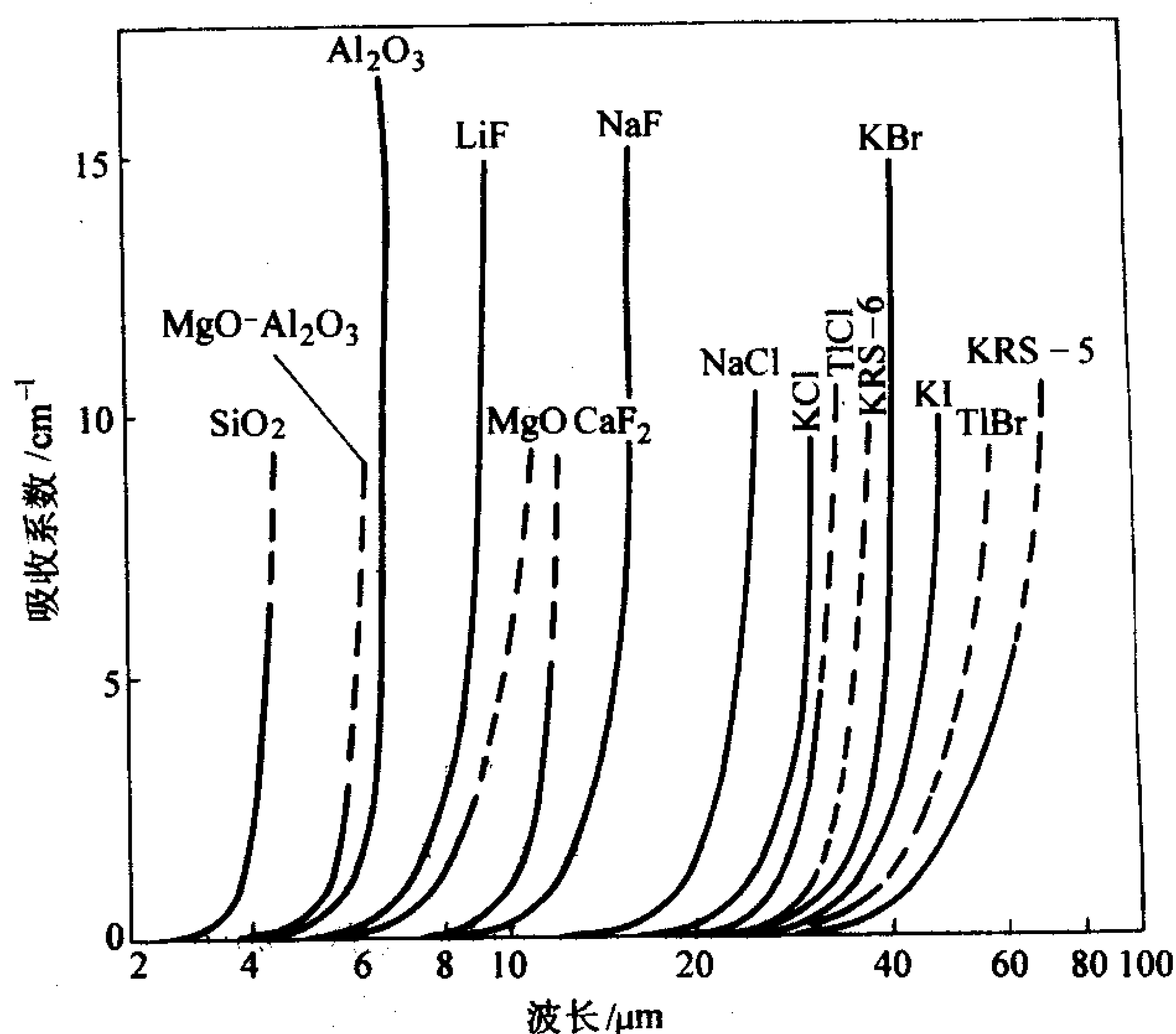
2 光学晶体的应用及对光学介质材料的要求

这里所指的光学晶体是为光学介质材料，主要用作光学仪器和系统用的窗口、透镜和棱镜等光学元件，以及武器系统中的整流罩等。至于应用于光学变频、声光、电光及磁光效应的非线性光学晶体将在其他各章作专门介绍。

作为窗口、透镜棱镜和整流罩材料，在光学设计时首先要考虑光透过波段，按工作波段的不同分为紫外，可见和红外晶体，但都要求有高的透过率。图 6.8-3 表示一些光学晶体在紫外区域和红外区域的吸收系数随波长的变化。一般地，轻元素化合物在紫外区有较高的透过率，而重金属元素化合物在红外区有较高的透过率。



(a) 短波吸收极限



(b) 长波吸收极限

图 6.8-3 几种离子晶体的吸收系数随波长的变化

在设计光学系统时还要考虑到消除象差和色差，因此使用各种晶体时还需考虑折射率和色散的匹配问题。图 6.8-4 为一些光学晶体的色散曲线。在色散曲线的两端折射率突然上升和下降的区域为晶体的紫外和红外吸收极限，在此处吸收系数也突然上升，但两端的吸收机制不同。在可见光区域，常用 $n_d - \upsilon_d$ 表示折射率和色散的关系。图 6.8-5 则为若干光学晶体的光学常数在 $n_d - \upsilon_d$ 图上的位置。图 6.8-6 为若干光学晶体色散 $\left(\frac{dn}{d\lambda}\right)$ 与波长 λ 的关系，其极小值处为零色散波长。表 6.8-2～表 6.8-7 列举了各类光学晶体的光学和光谱性质。

在室外如野外、空中或空间使用的光学系统的光学元件特别是光学窗口和整流罩，还需要做到不受湿度影响，其强度足以能经受得住机械和空气动负载，能抵抗因温度急剧变化而产生的热应力。而且还要做到在受雨水、沙粒和尘土高速冲击后不发生严重的退化现象。工作于高温环境下的窗口必须具备低的发射率（黑体辐射），否则，由窗口发射的辐射会使来自场景的信号光变得模糊不清。用作激光窗口材料的吸收率必须非常低，以便防止激光束引起局部加热。此外，在一些特殊的场合，环境辐射水平很高如反应堆附近、空间环境等，还要求材料有一定的抗辐照损伤的能力。

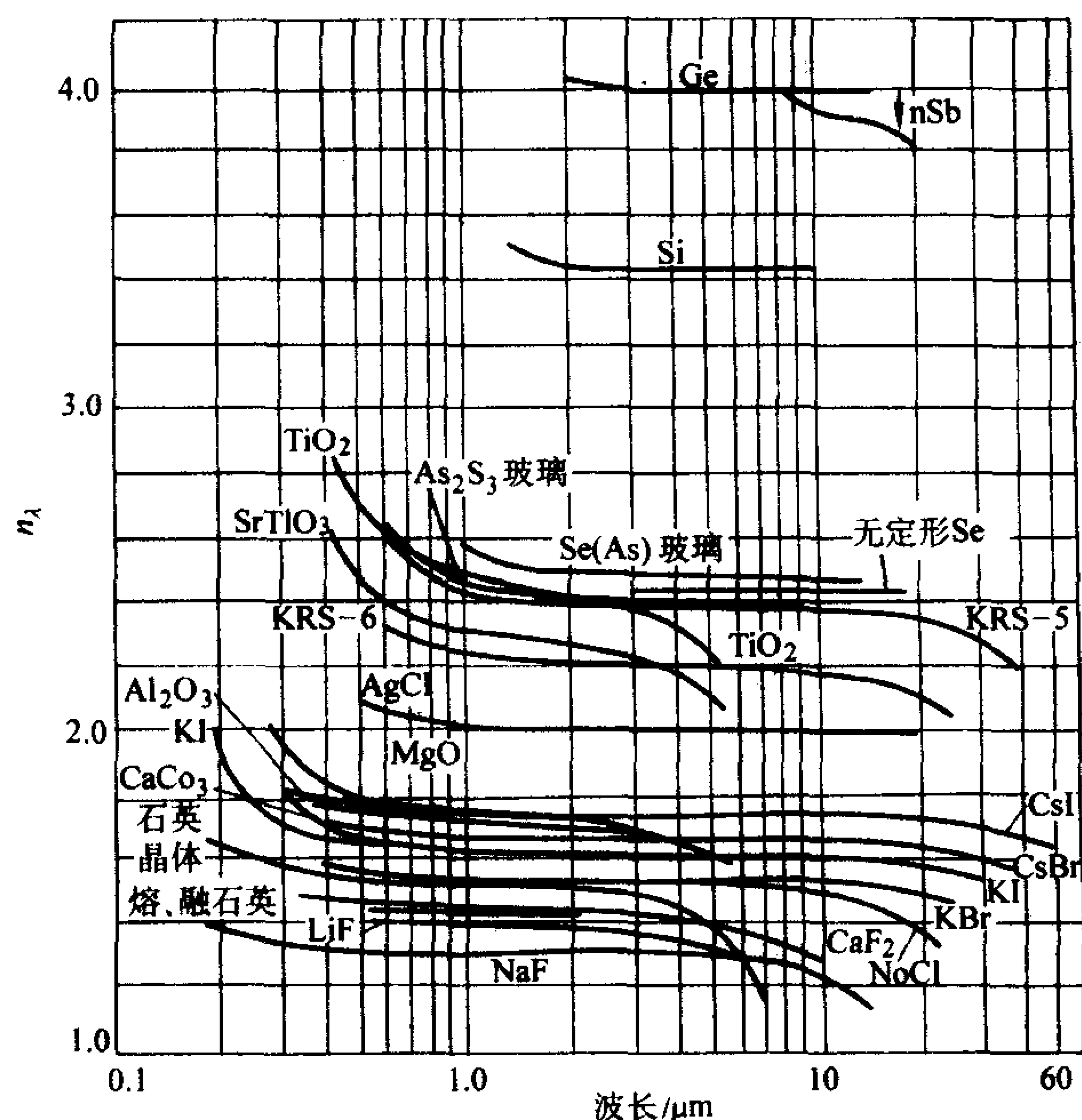


图 6.8-4 几种光学晶体的色散曲线

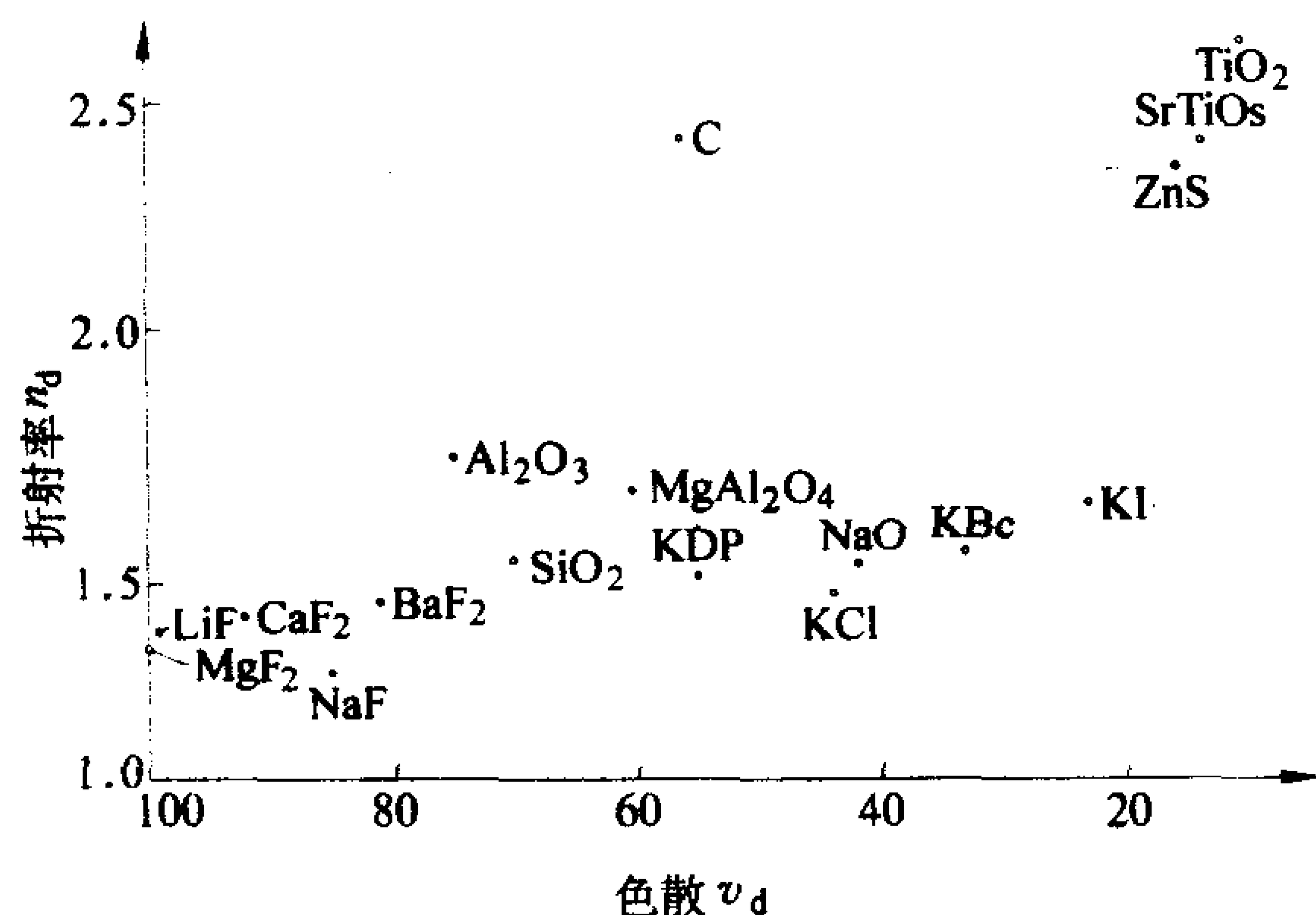


图 6.8-5 若干光学晶体的光学常数分布图

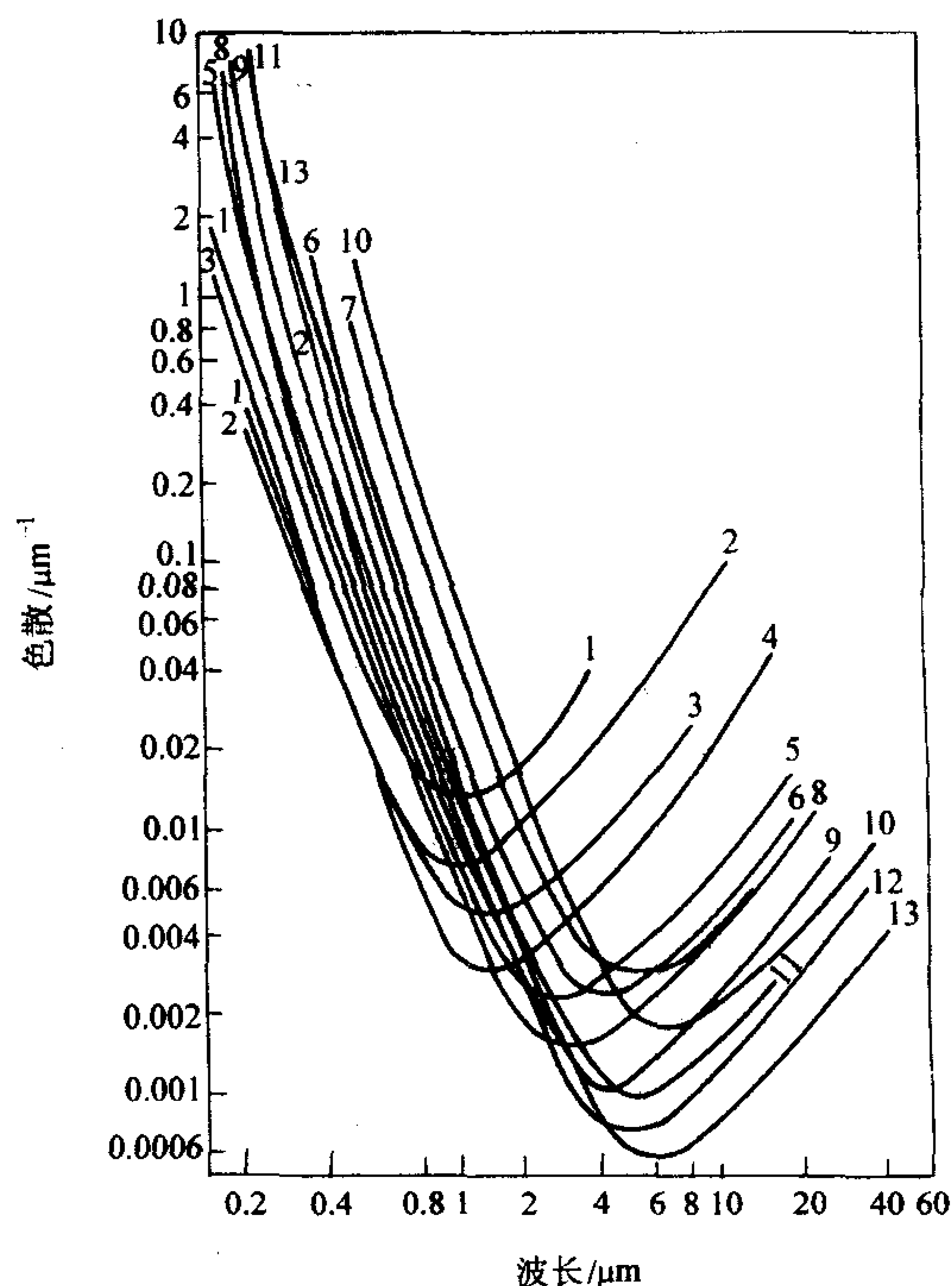


图 6.8-6 几种离子晶体的色散与波长的关系

1—SiO; 2—LiF; 3—CaF$_2$; 4—NaF; 5—NaCl; 6—AgCl; 7—KRS-6; 8—KCl; 9—KBr; 10—KRS-5; 11—KI; 12—CsBr; 13—CsI

事实上，目前还没有一种已知的材料能够满足光学窗口的所有要求。

一般地，光学介质材料的参数包括下列各项：

① 折射率 n，它是指光在真空中的速度 c 与光在介质中的速度 v 之比，即 $n=\frac{c}{v}$，而相对折射率则是介质的折射率与空气折射率之比。而各向异性晶体的折射率有常光和非常光折射率，其值有两个或三个，对一轴晶晶体折射率有 n_o 和 n_e 两个值，对二轴晶晶体有 n_α，n_β 和 n_γ 三个值。

② 色散系数 γ（又称 Abbe 值），详见 9.1.3。

表 6.8-2 碱金属和碱土金属卤化物以及铊的卤化物的光学和光谱性质

晶体	n_d	n_B-n_C	ν	n (1.014 μm)	n (4.3 μm)	λ_{UV} /μm	λ_{IR} /μm	$\frac{dn}{dT}$ /$10^{-6}K^{-1}$	n_2 /10^{-14}esu
LiF	1.391 2	396	99	1.386 8	1.343 2	0.12	9.0	-14	4
NaF	1.325 5	382	85.2	1.321 5	1.307 3	0.19	15	-16	7
NaCl	1.544 16	1 275	42.7	1.531 91	1.521 4	0.21	26	-36	32
KCl	1.490 3	1 114	44.0	1.479 5	1.471 4	0.25	25	-32	31
TlCl	2.247	—	—	—	2.2	—	27	—	—
KBr	1.559 9	1 672	33.5	1.544 1	1.535 2	0.25	35	-40	11
CsBr	1.698 7	—	—	1.677 7	1.667 9	0.3	55	—	—
TlBr	2.418	—	—	—	2.35	0.6	40	—	—
K1	1.666 5	2 855	23.3	1.639 6	1.626 6	0.25	45	—	102
CsI	1.786 8	—	—	1.756 8	1.742 5	0.25	80	-99	—
KRS-5	2.624 1	—	—	2.444 1	2.381 4	—	45	-254	—
KRS-6	2.336 7	—	—	2.240 1	2.195	0.21	35	—	—
MgF_2	1.389 5	397	98	1.385 5	—	—	—	—	—
	1.377 7	350	108	1.374 2	1.35	0.13	9.7	1.9	3
CaF_2	1.433 5	457	94.8	1.428 8	1.406 2	0.13	12	-10.4	6.2
SrF_2	1.438	476	92	—	—	—	10.5	-11.9	6.0
BaF_2	1.474 4	581	81.6	1.468 5	1.454 6	0.25	15	-17	10

表 6.8-3　氧化物及无机盐化合物晶体的光学和光谱性质

晶体	n_d	$n_B - n_C$ /10^5	ν	n (1.014 μm)	n (4.3 μm)	λ_{UV} /μm	λ_{IR} /μm	$\frac{dn}{dT}$ /$10^{-6}K^{-1}$	n_2 /10^{-14}esu
MgO	1.736	—	—	1.722 6	1.66	0.25	8.5	8.9	—
Al_2O_3	1.760 (e)	—	—	—	—	—	—	—	—
	1.768 4 (o)	1 020	75.3	1.755 5 (o)	1.663 7 (o)	0.15	6.5	13	15
SiO_2	1.544 24	763	71.3	1.534 8	1.456 9	—	—	—	—
	1.553 35	797	69.4	1.543 3	—	0.12	4.5	-5.3	—
TiO_2	2.616 (o)	1 700	9.5	2.483 (o)	2.335 (o)	0.43	6.2	-43	—
	2.903 (e)	2 088	9.1	2.747 (e)	—	—	—	-86	—
$MgAl_2O_4$	1.718 2	1 180	60.8	—	—	—	—	—	—
$LiNbO_3$	2.33 (o)	—	—	2.23 (o)	2.116 (o)	0.33	5.2	—	—
	2.23 (e)	—	—	2.16 (e)	2.055 (e)				
$LiIO_3$	1.90 (o)	—	—	—	—	0.30	6.0	—	—
	1.75 (e)	—	—	—	—				
$CaCO_3$	1.658 36	1 384	47.6	1.643 2	—	—	—	3.2	—
	1.486 40	634	76.7	1.480 1	—	0.2	5.5	13	—
ADP	1.524 1	—	—	1.508 4	—	—	1.7	—	17
	1.478 6	—	—	1.468 9	—	0.13			
KDP	1.509 2	893	57	1.495 3	—	0.2	1.5	—	—
	1.468 1	609	70	1.460 4	—	0.25	1.7	—	10
$SrTiO_3$	2.46	1 107	12.8	2.312	2.172	0.39	6.8	—	—
	2.373 (α)	—	—	2.263 (α)	—	—	—	—	—
$Pa_2NaNb_5O_{15}$	2.370 (β)	—	—	2.261 (β)	—	0.38	6.0	—	—
	2.256 (γ)	—	—	2.175 (γ)	—	—			

表 6.8-4　各种半导体晶体的光学及光谱性质

晶体	n_d	$n_B - n_C$	ν	n (1.014 μm)	n (4.3 μm)	λ_{UV} /μm	λ_{IR} /μm	$\frac{dn}{dT}$ (0.588 μm) /$10^{-6}K^{-1}$
C	2.417 5	2 500	56.7	—	2.4	—	>50	8
Si	—	—		—	3.424 2	—	15	134
Ge	—	—		—	4.021	1.8	23	277
InSb	4.22	—		—	4.01	—	16	—
GaAs	—	—		3.50	3.4	1	15	149
ZnS	2.378	8 900	15.4	2.303	2.26	0.6	15.6	—
	2.358			2.301				
CdS	2.498	—		2.335	2.26	—	16	—
	2.538	—		2.340				
CdSe	—	—		2.542	2.4	—	25	—
CdTe	—	—		2.60	2.56	0.9	30	—
ZnSe	2.66	—		—	2.43	0.5	22	48

表 6.8-5 碱金属和碱土金属卤化物以及铊的卤化物的物理性质

晶体	晶系	空间群	熔点 T_m /℃	密度 d /g·cm^{-3}	克氏硬度 H	弹性模数 E① /GPa	膨胀系数 α /$10^{-6}K^{-1}$	热导率 λ /4.186 8W·(m·K)$^{-1}$	比热容 c_p /4.186 8kJ·kg^{-1}	溶解度 S/g·(100 L)$^{-1}$	介电常数 ε /MHz
LiF	立方	O_h^5	1 130	2.64	110	75.51	36	340	0.373	0.27	—
NaF	立方	O_h^5	997	2.79	60	C_{-1}88.26 C_{44}12.45	33	505	0.26	4.22	—
NaCl	立方	O_h^5	817	2.165	17	39.23	44	155	0.204	35.7	—
KCl	立方	O_h^5	776	1.984	9.7	C_{11}38.25 C_{44}5.88	37.4	156	0.162	34.7	—
TlCl	立方	O_h^1	430	7.004	12.8	C_{11}39.32 C_{44}7.35	54.6	19	0.052	0.27	—
KBr	立方	O_h^5	730	2.75	6	C_{11}33.93 C_{44}4.90	37.6	115	0.104	53.48	—
CsBr	立方	O_h^1	636	4.44	20	15.69	46.6	0.23	0.063	124.3	—
TlBr	立方	O_h	415	7.56	12	C_{11}37.07 C_{44}7.45	52	13	0.045	0.05	—
KI	立方	O_h^5	723	3.13	12	C_{11}26.18 C_{44}4.12	42.6	50.1	0.075	127.5	—
CsI	立方	O_h^1	621	4.51	—	5.88	48.6	27	0.048	44	—
KRS-5			414.5	7.37	40	C_{11}30.69 C_{44}5.69	58	13	—	0.05	—
KRS-6			423.5	7.192	40	20.59	49	17.1	0.048 2	0.32	—
MgF_2	四方	O_{4h}^{14}	1 225	3.177	576	107.87	8.8 (//c) 13.1 (⊥c)	75	0.284	0.076	4.87 (//c) 5.45 (⊥c)
CaF_2	立方	O_h^5	1 360	3.18	158	75.81	24	232	0.204	0.001 6	6.7
SrF_2	立方	O_h^5	1 400	4.24	—	—	—	—	—	0.012	7.7
BaF_2	立方	O_h^5	1 280	4.83	82	57.86	18.4	280	—	0.17	7.3
LaF_3	六方	O_{6h}^3	1 493	—	—	—	—	—	—	—	—

① E 为晶体的弹性模数（C_{ij} 为弹性系数）是在室温下测定的，根据虎克定律，固体的变形正比于应力。

表 6.8-6 氧化物及无机盐化合物晶体的物理性质

晶体	晶系	空间群	熔点 T_m /℃	密度 /g·cm^{-3}	克氏硬度 H	弹性模数 E① /GPa	膨胀系数 α /$10^{-6}K^{-1}$	热导率 λ 4.186 8W·(m·K)$^{-1}$	比热容 c_p 4.186 8kJ·(kg)$^{-1}$	溶解度 S/g·(100 mL)$^{-1}$
MgO	立方	O_h^5	2 803	3.59	690	332.45	10.5	600	0.222	1.2×10^{-5}
Al_2O_3	三方	D_{3d}^6	2 030	2.98	1 360	487.39 C_{44}144.16	6.7 (//c) 5.0 (⊥c)	0.1	0.18	9.8×10^{-5}
SiO_2	六方	D_3^4	1 470	2.648	741	C_{11}83.36 C_{44}55.90	7.97 (//c) 13.37 (⊥c)	148 255	0.188	<0.001
TiO_2	四方	D_{4h}	1 825	4.26	879	C_{11}351.08 C_{44}122.58	9.19 (//c) 7.14 (⊥c)	300 (//) 210 (⊥)	0.17	<0.001
$MgAl_2O_4$	立方	F_{d3m}	2 050	3.62	1 140		5.93	330	0.026	不溶
$LiNbO_3$	三方	R_{3c}	1 253	4.64	560	C_{11}199.07 C_{44}57.86	15.4 (a) 7.5 (c)	100	0.153	<0.005
$LiTaO_3$	三方	R_{3c}	1 650	7.45	650	88.26	16.1 (a) 4.1 (c)			<0.005

续表 6.8-6

晶体	晶系	空间群	熔点 T_m /℃	密度 /g·cm^{-3}	克氏硬度 H	弹性模数 E① /GPa	膨胀系数 α /10^{-6}K^{-1}	热导率 λ 4.186 8W·(m·K)$^{-1}$	比热容 c_p 4.186 8kJ·kg^{-1}	溶解度 S/g·(100 mL)$^{-1}$
$CaCO_3$	正交		1 335	2.711	75 (∥c) 135 (⊥c)	C_{11}199.07 C_{44}72.37	24.4 (∥c) 5.68 (⊥c)	132 111	0.203	0.001 4
$SrTiO_3$	立方	D_h^1	2 080	5.13	595	C_{11}309.50 C_{44}119.15	9.4	145	0.13	<0.01
ADP	四方	D_{2d}^{12}	253	1.803	—	C_{11}60.51 C_{44}3.34	39 (a) 1.9 (c)	30 (a) 17 (c)	0.29	22.3
KDP	四方	D_{2d}^{12}	—	2.338	—	C_{11}70.02 C_{44}12.45	21.6	29	—	—

① E 为晶体的弹性模数（C_{ij}为弹性系数）是在室温下测定的，根据虎克定律，固体的形变正比于应力。

表 6.8-7 半导体晶体的物理性质

晶体	熔点 T_m/℃	密度 /g·cm^{-3}	克氏硬度 H	弹性模数 E① /GPa	膨胀系数 α /10^{-6}K^{-1}	热导率 λ /4.186 8W·(m·K)$^{-1}$	比热容 C_p /4.186 8kJ·kg^{-1}	溶解度 S /g (100 mL)$^{-1}$
C	1 500	3.51	8 820	C_{11}931.63 C_{44}509.95	— 0.5	— —	— —	不溶
Si	1 420	2.33	1 150	C_{11}162.79 C_{44}78.45	4.2	3 900	0.168	不溶
Ge	936	5.33	800	C_{11}126.51 C_{44}65.70	6.1	1 400	0.074	<0.005
InSb	523	5.78	223	C_{11}63.74 C_{44}30.40	4.9	—	—	不溶
GaAs	1 238	5.31	750	C_{11}11.77 C_{44}5.30	5.4	1 080	0.076	<0.005
ZnS	1 020	4.088	354	95.12	7	635	0.116	6.5×10^{-5}
CdS	1 500 (100atm)	4.82	121	C_{11}79.43 C_{44}14.02	3.5 (∥c) 5 (⊥c)	380	0.088	1.3×10^{-1}
CdSe	1 350	5.81	71					不溶
CdTe	1 045	5.85	45	C_{11}52.96 C_{44}19.61	5.5 7.7	98	0.018 7	不溶
ZnSe	1 100	5.651	150			290	0.016	<0.001

① E 为晶体的弹性模数（C_{ij}为弹性系数）是在室温下测定的，根据虎克定律，固体的形变正比于应力。

③ 折射率 $n_{1.014\ \mu m}$和 $n_{4.3\ \mu m}$分别代表晶体用 1.014 μm 和 4.3 μm 波长的光测得的折射率值。

④ λ_{UV}和 λ_{IR}分别表示厚度为 20 mm 的样品，在紫外和红外区的光谱透过极限（透过率≤10%）。

⑤ $\frac{dn}{dT}$ (0.589 μm) 是材料升高 1℃时的折射率增加值，$\frac{dn}{dT}$值可以从不同温度所测得的折射率值中算出。$\frac{dn}{dT}$值愈大，其热畸变性质愈严重，对仪器的应用十分不利。

⑥ n_2 为非线性折射率，可表达为 $\Delta n = n_2|E|^2$，亦即 Δn 正比于 $n_2|I|$，在入射光强度 I 很高时，晶体的折射率 n 随光的强度（光电场强度）而升高，故 n_2 为增高系数（另见 9.1.4）。

⑦ 材料的物化性质。如前所述，除光学性质外，介质材料的各种物理、化学性质对于光学元件的实际应用也是非常重要的。表 6.8-7 列举了各类光学晶体的物理和化学性质，包括卤化物、氧化物和半导体晶体。

3 光学晶体的分类

光学晶体可分为离子晶体和半导体晶体两大类。离子晶体主要包括碱卤化合物晶体、碱土-卤族化合物晶体、氧化物晶体和某些无机盐晶体。半导体晶体主要包括Ⅳ族单元素晶体，Ⅲ-Ⅴ族化合物晶体，Ⅱ-Ⅵ族化合物晶体。离子晶体与半导体晶体的性能有显著的差别。

碱金属和碱土金属卤化物单晶它们属于离子晶体，常用晶体分以下两大类。

(1) 溴、氯、碘的化合物单晶

这类单晶有 KCl，KI，KBr，NaCl，RbI，RbCl，CsBr，CsI 等。这些晶体的折射率较小，具有很高的透过率和很长的透射长波段，例如 CsI 的红外透过波段可达 30 μm。而且温度变化对这些晶体的光学特性影响不大。这些晶体的熔点较低（620～800℃），容易培育出具有良好光学质量的大尺寸单

晶。因此，在实验室中被广泛用于制作红外仪器的窗口和棱镜。图6.8-7和图6.8-8为NaCl和CsI晶体的透过特性曲线。但这些晶体易潮解、硬度低及力学强度差，在应用时必须镀上保护膜层。例如KCl单晶透光范围宽、吸收系数低、折射率小，有负的温度系数，可应用于高功率红外激光的窗口材料，但由于它易潮解，因此一定要镀以保护膜。而且，KCl单晶易沿（100）面解理，为改善其力学性能和抗激光破坏性能，可采用锻压方法对KCl晶体进行热锻工艺处理，在保持单晶体优良的光学性能的同时，使其力学强度和抗激光破坏的性能有较大的改善。

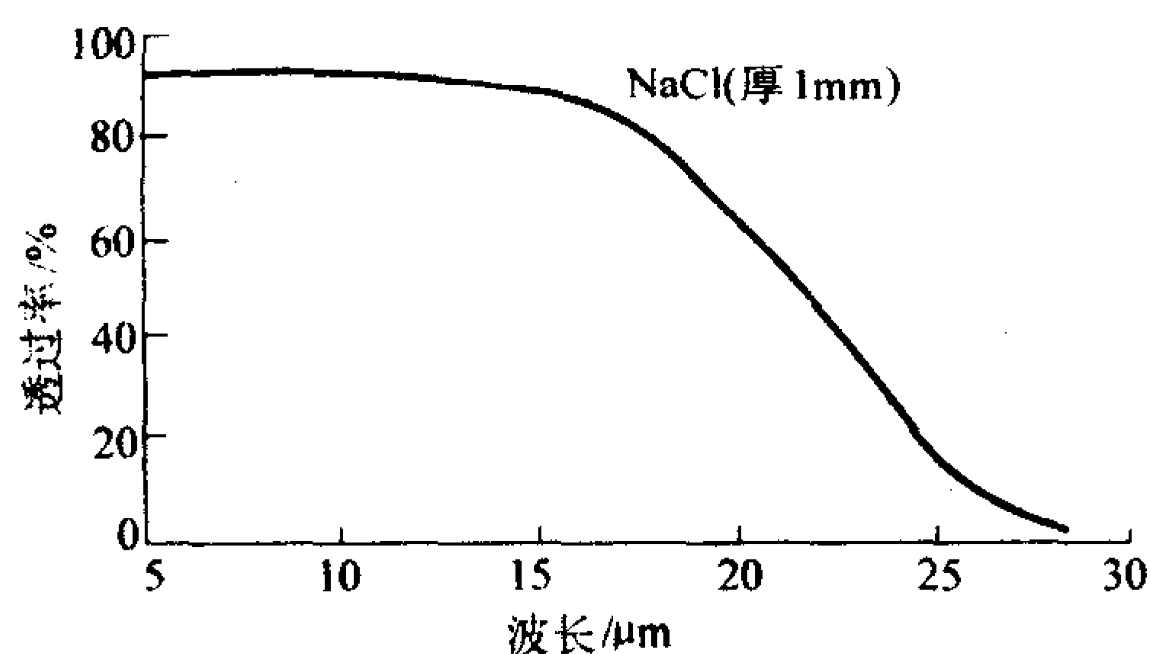


图6.8-7 NaCl红外透过曲线

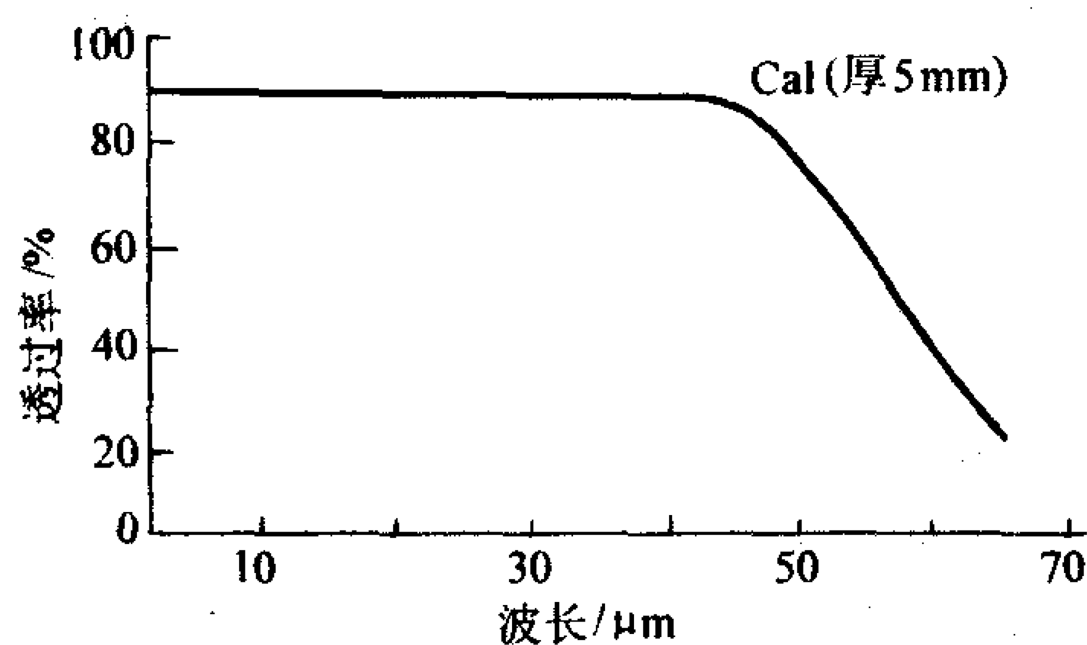


图6.8-8 CsI红外透过曲线

(2) 氟化物单晶

包括LiF，NaF，RbF，CaF_2，MgF_2，BaF_2，SrF_2，LaF_3，$LiYF_4$等。与前述碱卤化合物相比，透过率大致相当，但其机械强度和硬度要高得多（特别是MgF_2），只微溶于水或不溶于水。其中有些晶体不仅透过紫外波段而且也是红外透过材料，例如LiF和CaF_2晶体的紫外透过短波限为150 nm，而且也是很好的红外透过8～9 μm的窗口材料。这两种晶体生长工艺已很成熟，大尺寸的优质单晶已能批量生产。图6.8-9和图6.8-10是常用的MgF_2和CaF_2红外晶体的透过特性曲线。氟化物晶体的缺点是热胀系数大、热导率小，因而其抗热冲击性能和机械强度较差。其中以MgF_2晶体的机械强度较大和抗热冲击性能较好，但不易生长出大尺寸的优质单晶。此外，大多数氟化物单晶在生长、加工或应用过程中遭遇氧、羟基（OH^-）沾污时，将生成乳白色物质（基质离子的氧化物或氢氧化物）使晶体的透过率严重退化。因此它们不适合在潮湿的环境中应用，例如整流罩。

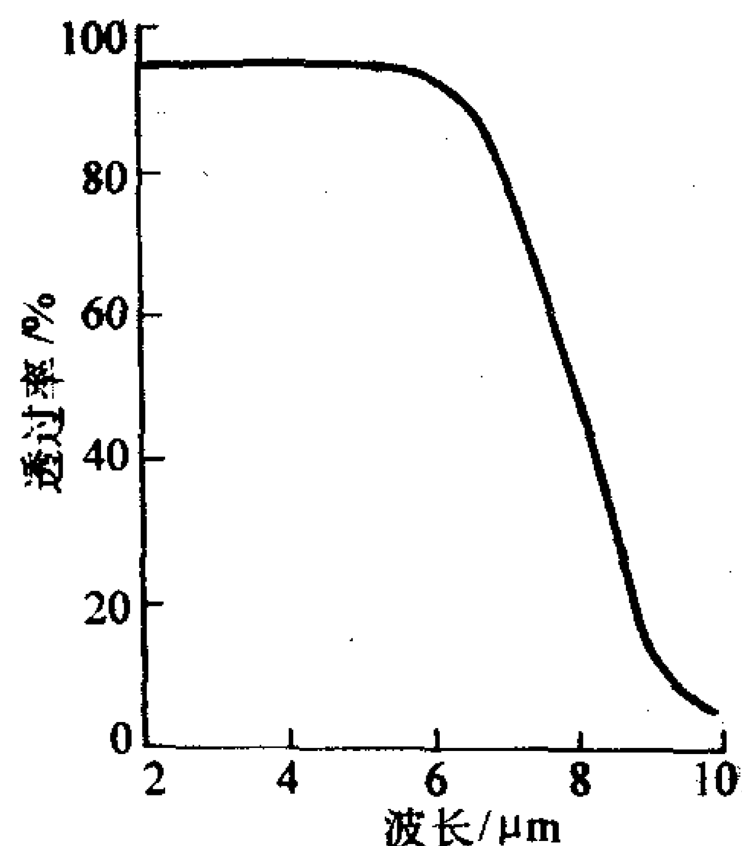


图6.8-9 MgF_2红外透过曲线

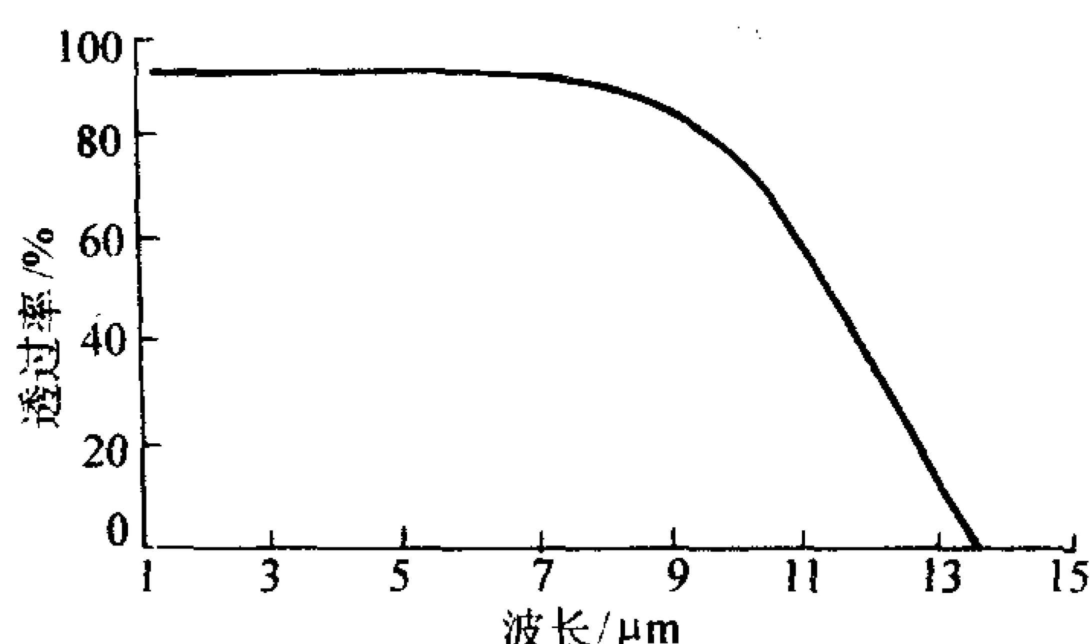


图6.8-10 CaF_2红外透过曲线

(3) 铊的卤化物单晶

为了克服碱卤化合物的易潮性，用金属铊（Tl）与卤素化的结合成Tl-卤化物晶体如TlBr，TlCl以及KRS-5（TlBr-TlI混合晶体）和KRS-6（TlBr-TlCl混合晶体）。它们的透射波段宽，仅微溶于水，是一种可在较低温度下使用的实验室仪器的窗口和透镜材料。图6.8-11和图6.8-12分别为KRS-5和KRS-6的透过特性曲线。进一步的研究发现，用离子性较强的TlBr和CsI掺入，使TlI的立方相不发生相变，形成室温稳定的固溶体单晶——立方相TlI，它的起始波长为0.58 μm，长波截止限为64 μm；在2.5～50 μm波段内的透过率为50%～60%，最高可达73%。但由于这一类晶体有冷流变性、硬度很低、熔点不高、抗热冲击性很差，再加上易受热腐蚀和有毒性等缺点，其应用程度受很大局限，当然也不宜作为外部窗口和整流罩。

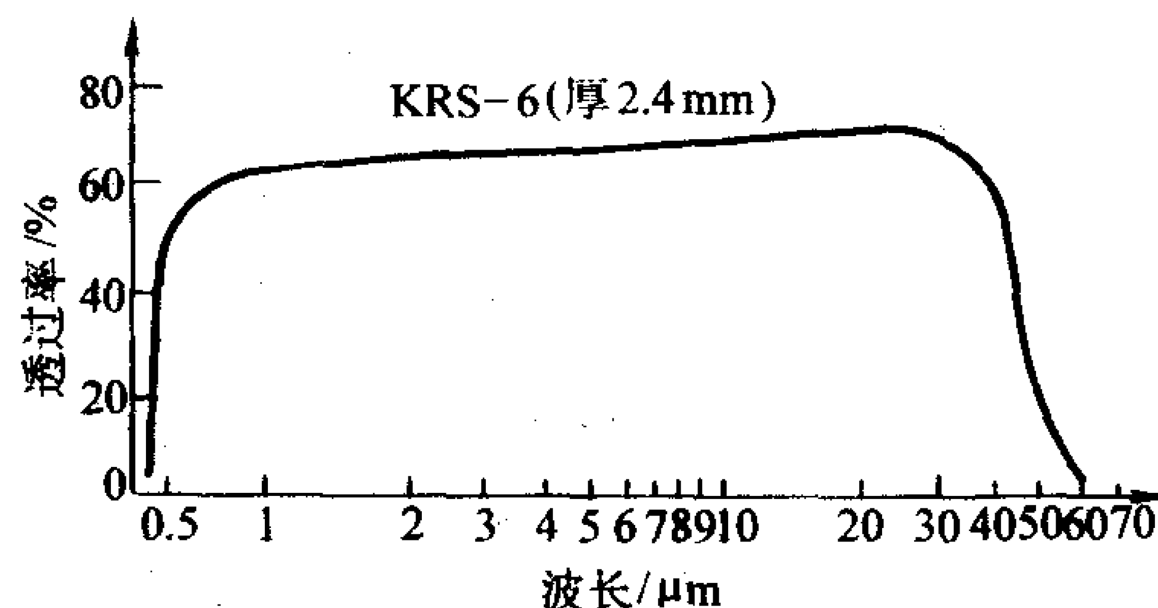


图6.8-11 KRS-5透过曲线

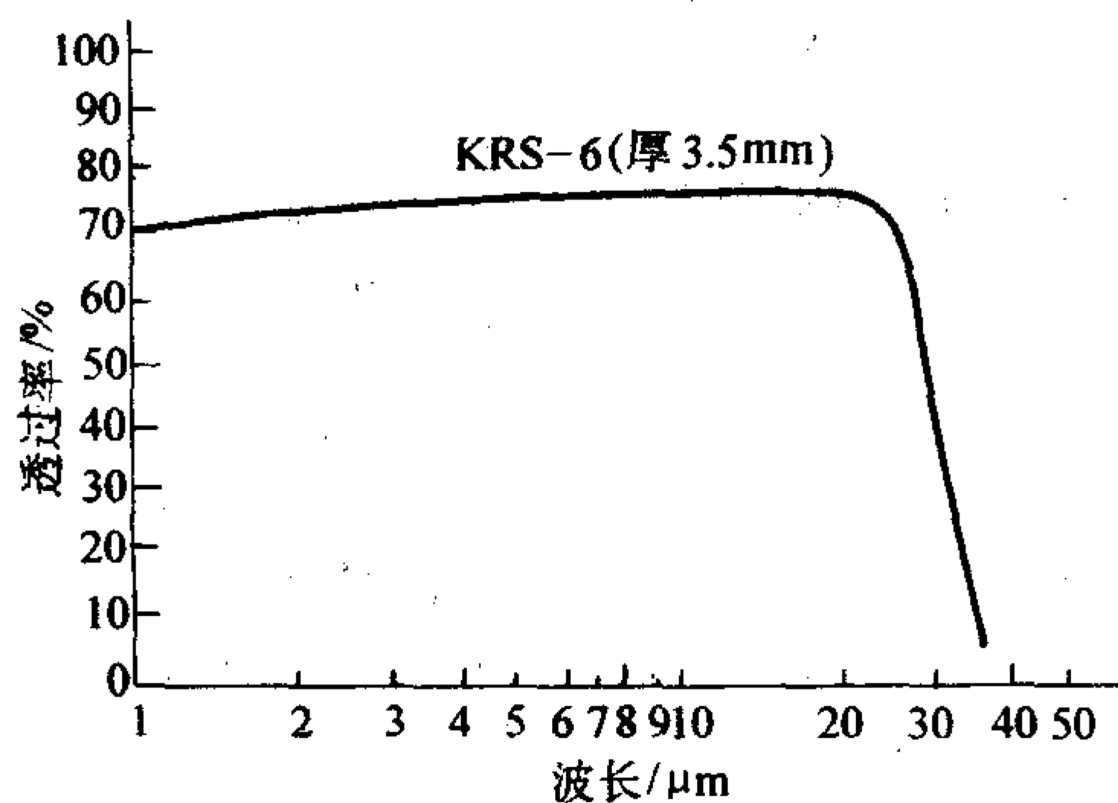


图6.8-12 KRS-6透过曲线

(4) 氧化物晶体

主要的简单氧化物晶体有α-Al_2O_3（蓝宝石）、MgO、SiO_2（水晶）和TiO_2（金红石）。这类晶体与卤化物晶体相比，其熔点较高，化学稳定性好，在可见和近红外光谱区透过性能良好。

蓝宝石材料在紫外，可见，红外波段范围内均具有高的透过率，它还具有优良的力学和物化性能，以及突出的抗热冲击性能。这些综合性能决定了它特别适用于制作高速导弹

整流罩和恶劣条件下的红外、紫外波段的窗口材料。它在0.15~6.5 μm波段内的透过率高于80%。而且，利用它的双折射性能，还可制成滤光片和延迟器等光学元件。表6.8-8给出蓝宝石和其他几种国内外较成熟的3~5 μm红外光学材料的性能，其中也包括两种光学透明多晶材料作为比较。

表6.8-8 几种应用于3~5 μm波段的光学材料性能

材料	平均弯折强度 /MPa	Knoop硬度 /GPa	热导率（300 K） /W·(m·K)$^{-1}$	吸收系数（5 μm） /cm^{-1}	散射度（3.39 μm） /%
蓝宝石（α-Al_2O_3）	400	22	24	0.92	0.005
氟化镁（MgF_2）	100	5.76	16	<0.1	1±
氧化镁（MgO）	140	6.4	50	<0.1	—
尖晶石多晶（$MgAl_2O_4$）	179	13.5	15	0.5	0.2
氮氧化铝多晶（$Al_{23}O_{27}N_5$）	300	19.5	11	1.5	1.5

但是，在高温下由于蓝宝石的热传导性和强度下降，它的耐冲击性迅速降低。另外，在高温（>500℃）时，它在4~5 μm区域中有很大的光发射。这些因素在应用时必须考虑到。由于α-Al_2O_3的熔点高达2 050℃，晶体生长困难。目前多采用热交换法生长技术（HEM），已生长出325 mm或更大尺寸的低光散射的晶体毛坯，也可采用净尺寸技术制备半球型整流罩。在另一些应用场合，考虑到α-Al_2O_3属六方晶系，具有双折射性，为避免双折射，则可采用具有零双折射效应的（0001）定向切割晶体。

氧化镁MgO晶体属立方结构，光学各向同性，再加上物化性能优异，因此它一方面可以作为紫外照相、特殊光学系统、光纤等光学装置的部件；另外，它也可作为耐高温、高压窗口材料，用于坩埚、核反应器部件及导弹、火箭、激光窗口等光学系统。MgO的熔点高达2 800℃，用特殊的电熔技术生长晶体，成本高，不易获得大尺寸优质晶体。从表6.8-3得知金红石（TiO_2）在1~5 μm波段内的折射率很高，为2.3~2.5左右，因此适于制作Ge，Si，InSb，PbS和PbSe等探测器的窗口和浸没透镜的前置透镜、场镜等，这样可减少反射损失。此外，它还常常用作光波导透镜的耦合棱镜。水晶（SiO_2）具有旋光性，高纯度水晶的透过波段在0.12~4.5 μm，而在0.155~3.5 μm范围内的透过率可大于75%，水晶有晶态石英和熔融石英两种，后者是各向同性的无定形体，即石英玻璃。它可制成各种尺寸和形状的光学零件，应用十分广泛，但它在2.7~4.3 μm有水吸收带，应用时注意。由于水晶的物化性能十分稳定，价格适中，因此，它的光学仪器中的应用一直稳步增加。而且，近年来随着光学级水晶在数码相机中的应用，更出现了快速增长趋势。

（5）复合氧化物单晶（包括无机盐化合物）

这是一个很大的族类，品种繁多。它们的一个特点是，它们的主要用途可能并不是作为光学材料，而是同时具有光学材料的性能，例如掺Nd^{3+}的YVO_4是一个很好的激光晶体，而YVO_4本身是一个综合性能优异的双折射晶体；$PbMoO_4$是一种声光晶体，而同时也可用作双折射晶体；β相BaB_2O_4（BBO）是著名的非线性光学晶体，α-$B_2B_2O_4$则无倍频效应，是一种优良的双折射晶体。此外，$CaCO_3$晶体也具有高双折射特性，是良好的偏振及双折射材料。此外，复合氧化物单晶还有$SrTiO_3$，$Ba_5Ta_4O_{15}$，$MgAl_2O_4$（尖晶石），$Bi_4Ti_3O_{12}$，$BaTiO_3$等。其中$Ba_5Ta_4O_{15}$单晶是耐高温的近红外透过材料，其光谱和透过特性与蓝宝石晶体相接近。而$SrTiO_3$不溶于水，熔点高，折射率与金红石（TiO_2）差不多，因此，也可作为探测器窗口和浸没透镜前的前置透镜、场镜等。无机盐主要是指碳酸盐如$CaCO_3$（方解石）和磷酸盐如KH_2PO_4（KDP）和NH_4PO_4（ADP）等。KDP和ADP主要是作为高功频激光装置的电光调制和倍频材料。

（6）半导体单晶和多晶

在红外光谱中三个主要的大气窗口中，8~12 μm波段是红外成像系统和红外激光器中最重要，最有价值的部分，它对应在室温下黑体发射光谱中最强的那些部分。从20世纪50年代开始，随着晶体管的发展及高纯Ge和Si的提炼成功并制成高质量单晶体，从而开始了红外光学材料的新纪元。特别是对于Ge，虽然它最初是作为半导体材料加以研究的，而如今，全世界消耗Ge的总量中超过50%的份额是应用于红外光学元件。

1）Ⅵ族单晶和多晶　在Ⅵ族单晶和多晶中，Ge，Si是最常用的晶体。Ge单晶化学稳定性好，红外透过范围在1.85~50 μm，10.6 μm处的折射率为4，因此，Ge毛坯的最高透射率≤47%。抗反射镀层可使透过率达98%，Ge的其他优点是热胀系数小，表面硬度和机械强度适中。n型Ge的杂质吸收率低于p型Ge，n型约为p型的1/20，温度影响也较小。因而n型Ge的红外透过率更好。Ge对可见光不透明，因此在光学系统中不能用锗透镜来对红外光和可见光同时进行调焦。Ge的特性随温度变化很大，当温度上升，光吸收增加。Ge的折射率随温度的变化也较大，$\frac{dn}{dT}$约为4×10^{-4}/℃。图6.8-13为未增透的Ge的透过曲线。此外，在8~12 μm折射率色散随波长的变化很小，因此其色差也很小，往往无需校正。

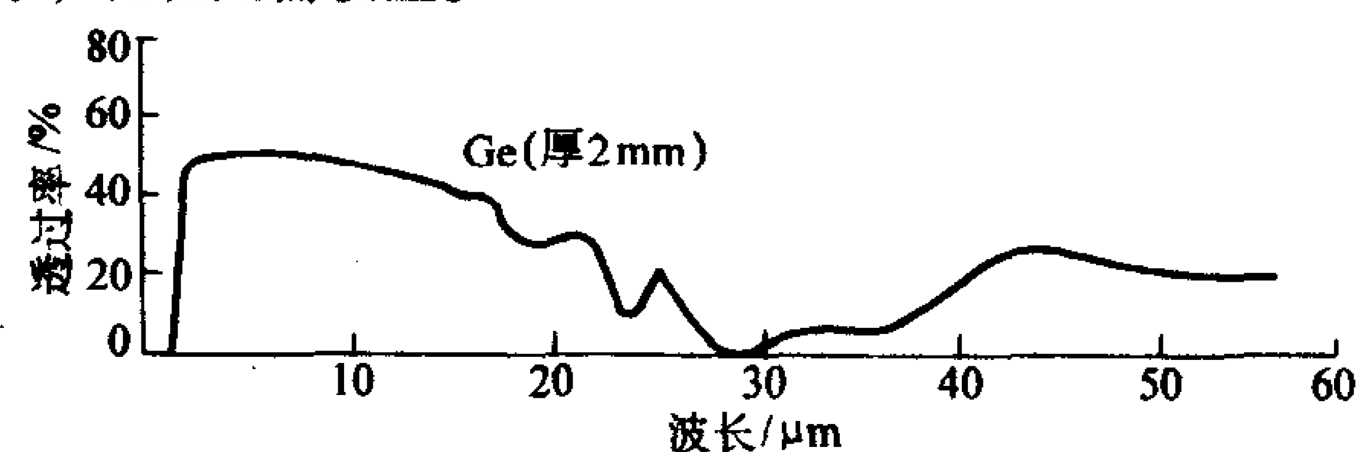


图6.8-13 半导体Ge的透过特性曲线

Si与Ge相似，也是一种优良的红外光学材料。Si的机械强度、硬度和抗热冲击性能比Ge好得多。Ge的自由载流子吸收大，容易产生热失控引起的热破坏。由于Si的禁带宽度比Ge大，自由载流子吸收低，升温对Si的透过率的影响没有Ge那样严重，其实用限制温度可达325℃。Si在10.6 μm波段的折射率为3.5左右，因此表面的反射损耗略低于Ge，但实际应用时仍需镀增透膜。经过多年的发展，Ge和Si晶体的制造工艺已经十分成熟，用多次区域熔炼法可以获得极高纯度的多晶料。大尺寸单晶用Czochralski（提拉法）法制备，如今已能用提拉法生长出300 mm的单晶材料和380 mm的多晶材料，能满足红外光学材料的性能要求，此外，还可用垂直浇铸法生产大尺寸Ge单晶。

2）Ⅱ-Ⅵ族半导体单晶和多晶　Ⅱ-Ⅵ族半导体主要有CdTe，CdSe，ZnSe和ZnS等，它们的化学稳定性和透过特性

都不错，常作为窗口和滤光片基片。但是用传统的工艺都很难生长出大尺寸的优质单晶体。为此发展了热压多晶技术和化学气相淀积（CVD）和物理气相淀积（PVD）等多种方法制备多晶。上述方法对这些非氧化物材料是十分合适的。例如，实验表明，采用合理的工艺，热压多晶的性能几乎与同种材料的单晶性能相近。表 6.8-9 给出一些热压多晶材料的主要性能。ZnS 光谱透过区宽，从可见光到 30 μm 透过率高达 90%以上。它有较高的硬度、抗破坏能力和较低的折射率以及较小的折射率温度系数，目前已制备出大于 625 mm 见方的大尺寸光学元件。ZnSe 是用 CVD 法生长的多晶材料，透过区为 0.5 ~ 17 μm，目前也已制备出大于 625 mm × 625 mm × 25 mm 的光学元件。ZnSe 具有良好的光学特性，透过率高而且曲线平坦，光学均匀性好，因此，它一直是高功率 CO_2 激光器窗口的主要材料。其缺点是折射率温度系数较大，因而在制作棱镜和透镜材料时将受热透镜效应的限制。ZnSe 也可用 PVD 法制作，它还可生长混合多晶 $ZnS_{1-x}Se_x$，它既可克服 ZnSe 硬度较低的缺点，又可使透射长波限比 ZnS 长，并可减小 ZnS 在 10.6 μm 处的吸收，从而改进激光窗口的性能。

表 6.8-9 一些热压多晶材料的主要性能

名称	化学组分	透射波段 /μm	远红外透过性能 (200 ~ 300 μm)	折射率 (5 μm 处)	熔点 /℃	密度 /g·cm⁻³	硬度 (克氏)	弹性系数 /GPa	热胀系数 /10⁻⁶K⁻¹	溶解度/ (g/100gH₂O)
热压氟化镁	MgF_2	0.45 ~ 9.5	20% ~ 48%	1.34	1 396	3.18	576	110	11.5	0
热压硫化锌	ZnS	0.57 ~ 15	32% ~ 40%	2.25	1 020	4.09	354	97	7.0	0
热压氧化镁	MgO	0.39 ~ 10	49% ~ 55%	1.7	—	2.58	640	—	13.9	0
热压氟化钙	CaF_2	0.2 ~ 12	4% ~ 23%	1.37	—	3.18	200	—	—	微量
热压硒化锌	ZnSe	0.48 ~ 22	< 1%	2.4	—	5.27	150	—	7.7	0
热压碲化镉	CdTe	2.0 ~ 30	—	2.7	—	5.85	40	—	5.9	0
热压氟化镧	LaF_2	1.0 ~ 13	—	1.5	—	—	—	—	—	0

3）金刚石（C） 它的透射区从紫外、可见光到红外，一直可延伸到远红外区，只在 3 ~ 5 μm 之间有一定的吸收，在所有红外材料中它是唯一的一种综合了透光性、硬度、耐热冲击并对水、化学物和固体粒子冲击具有高度耐久性的材料。但以前由于单晶小，硬度太高、难加工、价格昂贵等原因，实际上很少得到应用。化学汽相淀积法（CVD）的出现，使得有可能制备出以前得不到的各种尺寸和形状的金刚石元件。优质的 CVD 金刚石的透射光谱与最纯的 IIa 型金刚石十分相似。在 8 ~ 12 μm 的吸收系数 0.1 ~ 0.3 cm^{-1}（20℃），折射率 2.38（10 μm），$dn/dT = 15.6 \times 10^{-6}/K$（7 ~ 12 μm，295 ~ 784 K）。现在已生长出直径 60 ~ 75 mm 和厚度达 1 mm 的金刚石整流罩。另外，已发展出一种新的工艺可以生长出一层细晶粒的多晶金刚石薄膜，然后把这层薄膜“光学硬膜”到 ZnSe 窗口等光学元件上，大大改进了这一类化学元件的耐久性。

4）Ⅲ-Ⅴ族半导体单晶和多晶 Ⅲ-Ⅴ族化合物晶体锑化铟（InSb）、砷化镓（GaAs）除可做红外探测器外，也是性能良好的红外光学材料，常作窗口和棱镜等用途。图 6.8-14 为 GaAs 的透过特性曲线，透过区在 1 ~ 15.6 μm，目前已制成尺寸为 305 mm × 305 mm 的光学元件。磷化镓（GaP）也是一种重要的材料，它既能用在 3 ~ 5 μm 范围，透射率比蓝宝石高，也能用在 8 ~ 12 μm 范围。它具有高的热导性和抗热冲击性。就光学用途而言，GaAs 和 GaP 的高温上限分别为 400℃和 600℃，而 Si 和 Ge 则分别为 250℃和 100℃。

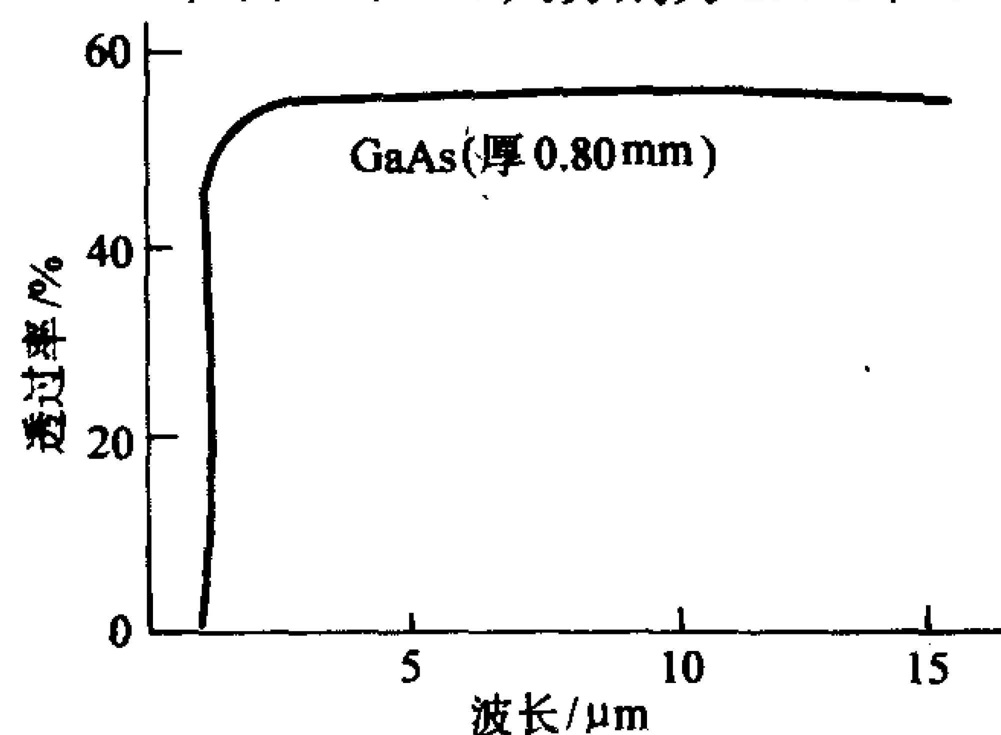


图 6.8-14 半导体 GaAs 的透过特性曲线

4 光学晶体的发展

随着光学和光电子技术的快速发展，对光学晶体提出了愈来愈高、愈来愈多的要求。今后的主要发展是向着提高现有光学晶体的质量、尺寸和性能，改进制备工艺以及开拓新型的光学晶体材料。

现代信息技术的发展，有力地推动了应用于紫外、深紫外波段的光电子器件的研制工作，例如二极管激光泵浦固体激光与新型非线性光学晶体的结合，将能产生 300 ~ 160 nm 的谐波光输出。这一波段的光源在医学、光刻技术、信息存储、激光光谱学研究上有非常重要的意义。与这一发展趋势相适应，必须发展除深紫外乃致极紫外的光学晶体材料。因为现有的 LiF，MgF_2 等已不能满足这一要求。这是一项十分艰巨而重要的任务。

强激光技术的发展要求光学晶体有极低的光吸收系数和高的抗光损伤阈值。目前用化学气氛反应法（RAP）制备卤化物单晶可明显降低晶体的光吸收系数。例如用 RAP 纯化并生长的 KCl 单晶的光吸收系数可低于 $10^{-5} cm^{-1}$。此外，采用热锻和热压方法使单晶形成微晶聚集体的多晶后，其物理性能有了很大改进，如提高断裂强度和抗热冲击性，化学稳定性也有明显的改进。

光学晶体生长周期长、大尺寸晶体生长困难，因而价格也较贵。近年来，由于制备工艺的突飞猛进，现在已成功地研制出多种高度致密的光学透明陶瓷并实现了商品化。特别是一些具有立方结构的氧化物或氟化物晶体，光学上各向同性，晶粒间散射小，它们更容易烧结成透明陶瓷，性能好，耐高温是一类很有前途的光学材料。图 6.8-15 和图 6.8-16 分别为 MgO 陶瓷和氧化钇（Y_2O_3）的透过特性曲线，以 Y_2O_3 为例，从 0.25 ~ 6.0 μm 透过率大于 80%，长波限可达 9.5 μm。折射率为 1.92，色散系数 36.9，都比较小。熔点高于2 400℃，最高使用温度 1 800℃，因此有广泛的用途。此外，如表中所列的镁铝尖晶石（$MgAl_2O_4$）和氮氧化铝（AlON）透明陶瓷也显示了优良的综合性能。当然，虽然透明陶瓷已显现出强大的生命力，但从长远来看，并不存在透明陶瓷全面取代光学晶体的问题，它们既相互竞争，但有相

互补充，为未来的光学、光电子装置提供了更多的选择。

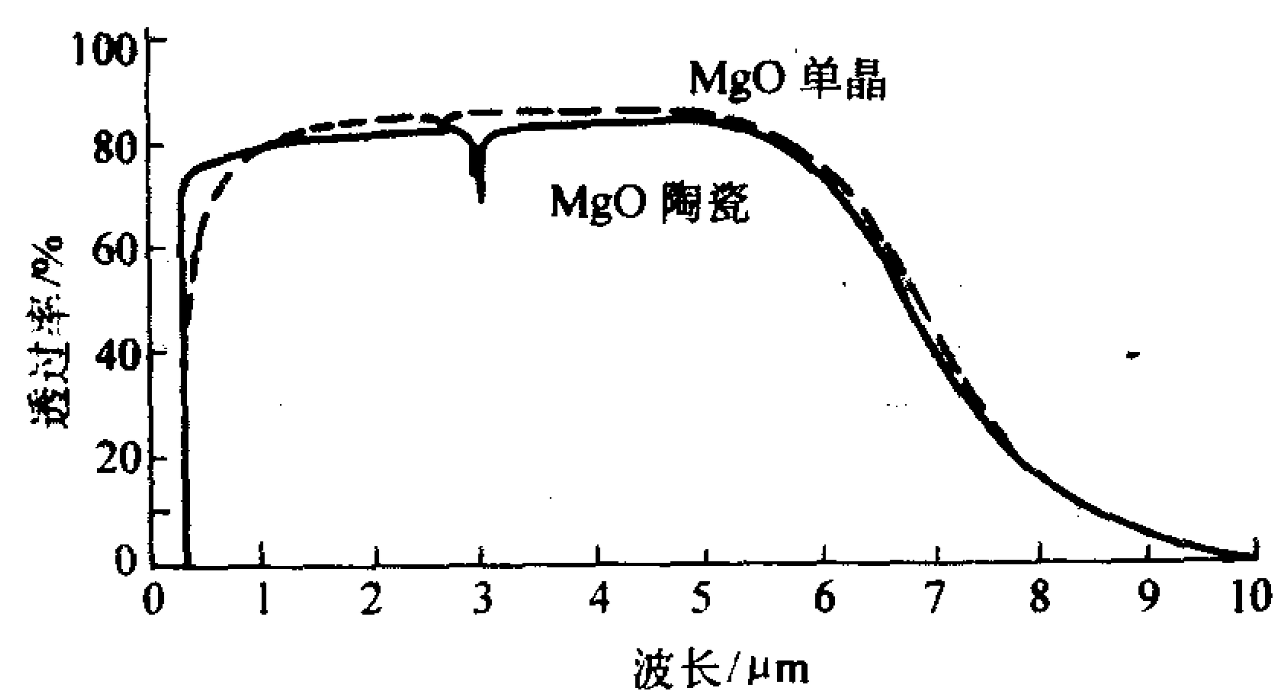


图 6.8-15　MgO 单晶和陶瓷的透过曲线

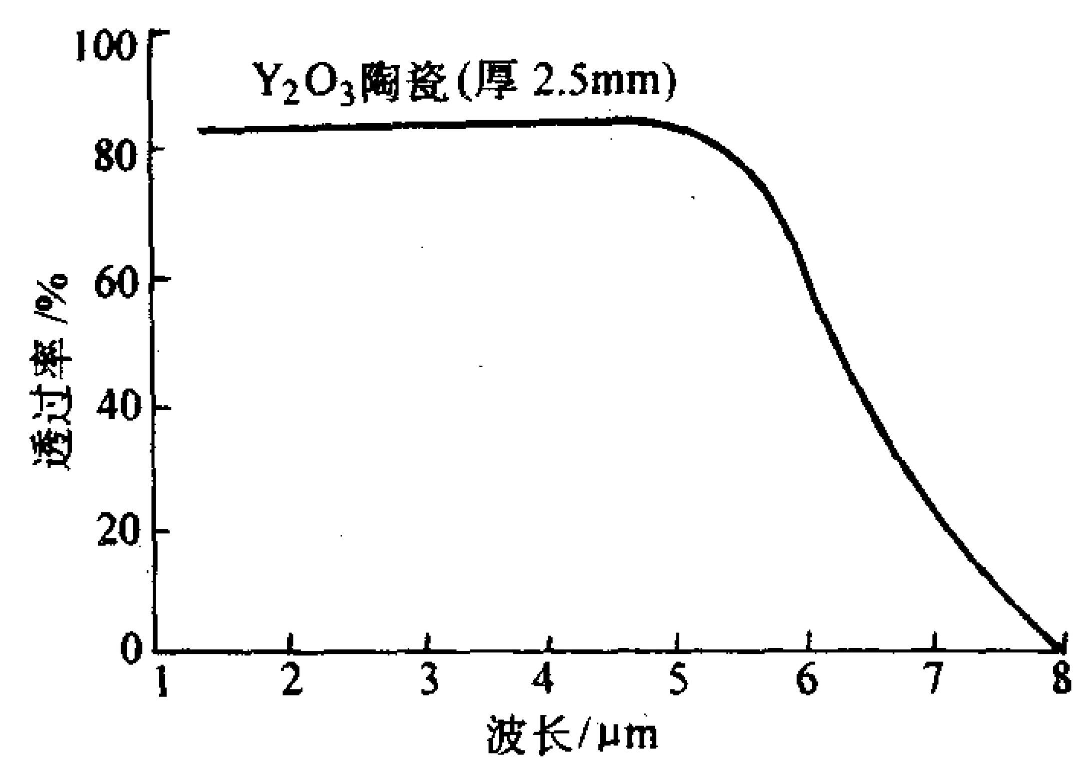


图 6.8-16　Y_2O_3 陶瓷透过曲线

编写：冯锡淇（中国科学院上海硅酸盐研究所）

第 9 章　热释电晶体

1　热释电晶体

某些晶体在无外电场作用时本身就存在有序排列的电偶极矩，形成自发极化。当温度变化时，自发极化强度将发生变化，导致相应面束缚电荷的改变，此种现象称为热释电效应，也可称作第一类热释电效应，具有这种效应的晶体称为热释电晶体。当用光激发某些极性晶体中的杂质离子如 $LiNbO_3$ 或 $LiTaO_3$ 中的 Cr 离子，由离子跃迁引起电子偶极矩的改变 $\Delta\mu$，也能引起晶体宏观极化强度的改变 ΔP。这种由光激发杂质离子而引的热释电效应称为第二类热释电效应，可用于快速光探测、光混频等。它不同于由热膨胀和弹性通过压电效应而产生的热释电效应。

晶体的热释电效应早在二三百年前就已在电气石晶体（$HgNaMg_6B_6Al_{12}Si_{12}O_{62}$）上观察到了。但直至 20 世纪 60 年代，随着红外和激光技术的迅猛发展，热释电材料和器件才得到很大的发展。如今，热释电晶体在一些高性能室温工作红外探测器和热释电摄像管等方面已成功地得到应用。

2　晶体热释电系数及其优值因子

1）热释电系数　当晶体温度发生均匀的微小改变 ΔT，电极化强度的变化 ΔP 与温度变化成线性关系

$$\Delta P = p\Delta T$$

或

$$p = \Delta P/\Delta T \text{ 或 } \mathrm{d}P_s/\mathrm{d}T$$

式中，p 称为热释电系数，由于 ΔP 为一矢量，所以 p 也是矢量，即一阶张量。

热释电系数的大小与测量条件密切相关，例如晶体受热是否均匀。不均匀受热所产生的极化改变还与温度梯度矢量有关，称为第三级热释电效应；此外，晶体是在受夹状态（形变为零），还是在自由状态（产生形变），都会对 p 值产生影响。在通常情况下，热释电系数是指在晶体处于无应力，无外电场条件下，并保持均匀加热情况下测得的值。热释电系数的测试方法有静态法、动态法和电荷积分法三种。

2）晶体结构与热释电系数的关系　由于 p 必须与晶体的对称性相一致，只有晶体中存在特殊的单极化轴方向时才具有热释电效应。因此，可以产生热释电效应的只有以下 10 种点群：

C_1（1），C_2（2），C_3（3），C_4（4），C_6（6），C_s（m），C_{2v}（mm2），C_{3v}（3m），C_{4v}（4mm），C_{6v}（6mm）。

在呈现自发极化强度 P_s 的晶体中，根据极化总电场与外部电场的线性和非线性函数关系，可对热释电晶体进一步分类，线性晶体如电气石、硫酸锂和钛酸钾，它们没有居里点 T_c，其自发极化 P_s 和热释电系数 p 均较小，很难实用化；而另一类为非线性材料，它们的自发极化可随外加电场而反向，其主要特点是具有居里温度、电滞回线和电畴结构，称这类晶体为铁电晶体，现在有实用价值的热释电晶体几乎都是铁电晶体。热释电晶体的结构特点列于表 6.9-1。

表 6.9-1　几种具有热释电效应的晶体

晶系	晶体点群	P_s 的三个分量
三方	C_3-3	(0, 0, P)
	$C_{3v}-3m$	(0, 0, P)
四方	C_4-4	(0, 0, P)
	$C_{4v}-4mm$	(0, 0, P)
六方	C_6-6	(0, 0, P)
	$C_{6v}-6mm$	(0, 0, P)
正交	$C_{2v}-mm2$	(0, 0, P)
单斜	C_2-2	(0, P, 0)
	C_s-m	(P_1, 0, P_2)
三斜	C_1-1	(P_1, P_2, P_3)

3）热释电晶体的优值因子　热释电效应主要用于红外辐射的探测，图 6.9-1 为其工作原理图。调制频率为 f 的红外光照射到晶片上，它们受光面垂直于热释电极轴，结果在与 P_s 垂直的两个电极表面出现交流电压 ΔV，两端电极若接上负载，则将有电流产生。设电极面积为 A，R 和 C 为前置放大器的输入电阻和电容，产生的信号：

$$\Delta V = AR\frac{\mathrm{d}P_s}{\mathrm{d}t} = AR\frac{\mathrm{d}P_s}{\mathrm{d}T}\times\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}$$

式中，$\frac{\mathrm{d}P_s}{\mathrm{d}T} = p$ 为晶体热释电系数，而 $\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}$ 则为晶体温度随时间的变化率，这说明当它应用于辐射探测时不需要晶体和辐射达到平衡这一条件，所以，热释电探测器的主要特点是可以在室温条件下工作，而且无光谱选择性，使其光谱响应只取决于探测器前电极的吸收特性。

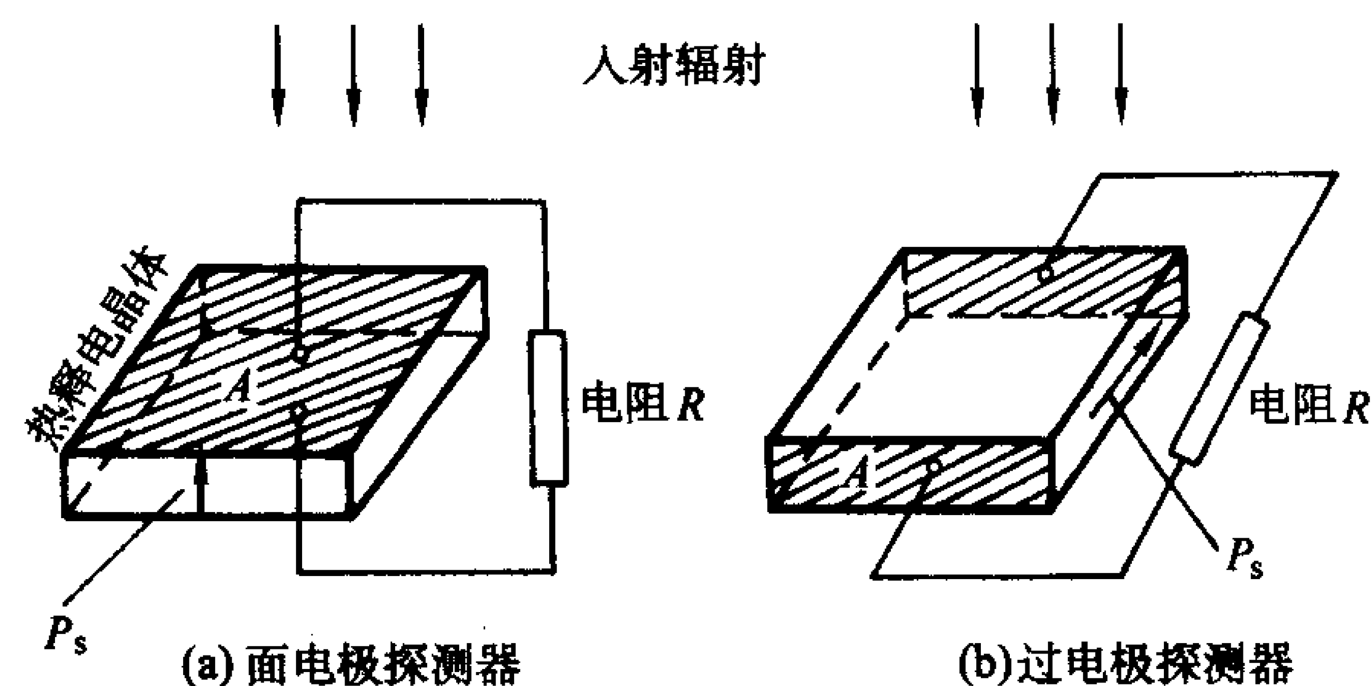


图 6.9-1　热释电红外探测器工作原理图

热释电探测器的性能主要取决于所用晶体材料的优劣，评价材料热释电性能的优劣用三个优值因子来表示，优值因子是从探测器的电流、电压响应率及比探测率中提取的仅仅与材料性能有关的部分。其中电流响应优值为 $F_i = p/c'$，电压响应优值为 $F_v = p/(c'\varepsilon)$，当噪声主要是材料的介电损耗噪声时，探测率优值为 $F_d = p/[c'(\varepsilon\tan\delta)^{1/2}]$。其中 p，c'，ε，$\tan\delta$ 分别为热释电系数、体积比热、介电常数和介电损耗。三个优值因子仅仅包含描述热释电材料性能的参数，是为了使工作于不同频率范围内获得最佳性能选材标准，概括了探测器对热释电材料的基本要求。

红外热像仪是一种将温度场成像的电子仪器，它能接收一定视场范围内物体发射的红外线，并将信号数字化处理后由计算机处理，获得目标的红外热图像，它在国民经济各部门和军事领域有着广泛而独特的应用。热释电探测器不需要致冷，使用方便，响应频谱宽，与致冷型半导体红外探测器相比，价格较低，用热释电材料取代通常摄像管中的光导靶面，就成为热释电摄像管，它是获得目标的红外热图像的新一类摄像器件。选择此类摄像管靶面材料的要求是：优值因子 M（n）要高，热扩散率要低。此外，靶电容要小，即介电常数 ε 要小，以此提高响应速度。其中靶面材料的优值因子 $M_n = p/\rho c'\varepsilon^n d^{(1-n)}$，式中的指数 n 可为 0，1/2，1，对应

于不同的工作频率，而 ρ，c'，ε，d，p 分别为晶体材料的密度，体积比热容、介电常数，靶厚和热释电系数。另外要求晶体的居里温度 T_c 要高，不发生材料的退极化。

介电常数对热释电材料的性能也有重要的影响。它是综合反映介质极化行为的一个主要宏观物理量。介质的极化包括电子极化、离子位移极化和偶极子的取向极化三种。微观机制、介电常数随晶轴的方向、电场和温度而变化，如果是铁电体则在居里温度附近会发生突变、但通常所说的介电常数都是指在室温、弱电场条件下的值。一般来说，铁电体的介电常数比非铁电体的大。根据 S. T. Liu 的发现，大多数铁电体热释电材料的 $p/\sqrt{\varepsilon_r}$ 服从下列关系：

$$p/\sqrt{\varepsilon_r} \approx \sqrt{10} \times 10^{-9} \mathrm{C}/(\mathrm{cm}^2 \cdot \mathrm{K})$$

如图 6.9-2 所示。多数材料都服从这一规律，即 p 和 ε 之比趋于一常数，而少数材料也在上下两条曲线之间。可见两者是相互制约的。落在最上面的一条线上的材料应为优良材料。

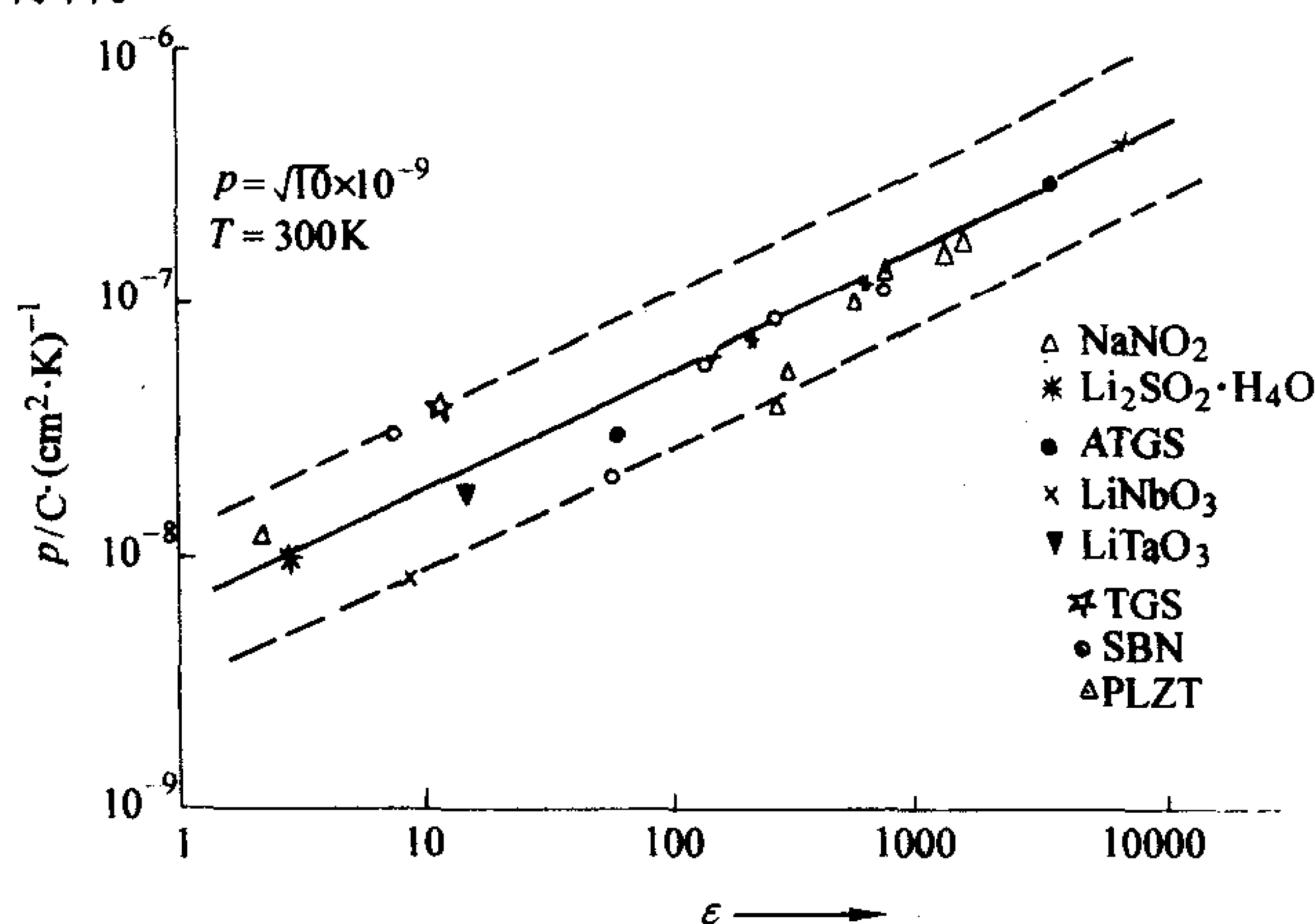


图 6.9-2 不同铁电体热释电材料的 $p/\sqrt{\varepsilon_r}$

材料的介电损耗可用 $\tan\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$ 来表示，式中 ε'' 和 ε' 分别为复介电常数的虚部和实部，它与器件的热噪声密切相关。特别是在制作高性能探测器时，背景限探测器，即探测器的热噪声低于由灵敏元的辐射热导所确定的热噪声，$\tan\delta$ 变得尤其重要。不仅要注意降低材料的正切损耗，而且还必须考虑器件结构和灵敏元制作工艺对 $\tan\delta$ 的影响。因为，由于热电耦合的存在，材料的测量值与灵敏元对环境的热导直接相关，为此有必要进行专门的设计。

热释电探测器的性能介于光子探测器和热探测器（如热敏电阻、高莱探测器）之间，具有中等的探测率和响应速度。此外，某些材料能承受大的辐射功率，在牺牲灵敏度的情况下，可达到很快的响应速度，稳定可靠，无需电源，并能制作复杂形状和大尺寸的器件，这些特点使它在激光技术领域也取得了很多的应用，除作为信号探测外，常用于检测激光脉冲波形，束斑形状和能量等，其中一些仪器已实现了商品化。

3 热释电晶体材料

在 20 世纪七八十年代，热释电探测器材料有较大的发展，这是因为热释电探测器以其显著的特点而在遥感、红外测量、光谱和激光应用等方面占有重要的一席，而且由于热释电摄像管的发展，而对热释电材料提出了更高的要求，促进了材料的探索和发展。

迄今已知具有热释电效应的晶体在 1 000 种以上，但已进行过研究的材料只是其中的一小部分，约百余种，而真正具有实用价值的不过十几种，主要是硫酸三甘肽（TGS）、钨青铜和钙钛矿型结构的铁电晶体，除单晶材料外还有热释电多晶陶瓷（包括薄膜材料）和有机聚合物材料，这里主要介绍晶体材料，现分述如下。

3.1 TGS [$(NH_2CH_2COOH)_3H_2SO_4$] 单晶系列

这是一种典型的铁电体，它的晶胞是由三种构型不同的氨酸 NH_2CH_2COOH 分子和两种成倒反排列的硫酸 H_2SO_4 分子，通过氢键三维网络结合而成，晶体极轴方向为 b 轴。TGS 晶体的热释电系数大、介电常数小，迄今为止它仍然是用量最多的一类热释电晶体材料，国际上每年需要量以 10 t 计。但是它的居里温度为 49℃左右，易于退极化，且易潮解、物化稳定性差。多年来，为弥补 TGS 的弱点并改进其性能，通过氘（D）、无机酸和极性有机分子分别取代 TGS 中的 H 和 NH_2CH_2COOH，从而形成 TGS 系列晶体，取得很好效果，简介如下。

1) 氘化 TGS（DTGS） TGS 的最大缺点之一是 T_c 低，工作温度在 T_c 之上就要退极化。将 TGS 中的氢用氘（D）取代，即氘化后形成 $(ND_2CH_2COOD)_3D_2SO_4$，T_c 提高到 62℃，而热释电性能并不变差。这就大大扩展了 TGS 晶体的使用温度范围。

2) 单取代基元 TGS 系列晶体 以无机酸全取代或部分取代 TGS 中的 H_2SO_4，如以氟铍酸 H_2BeF_4 全取代 H_2SO_4 生成 TGFB 晶体，其 T_c 高达 73℃，热释电系数也高于 TGS。但由于毒性和腐蚀性极强，限制了它的应用。此外，用磷酸 H_3PO_4 和砷酸 H_3AsO_4 也可部分取代 H_2SO_4，分别生成 TGSP 和 TGSAS 晶体，它们均可增强自发极化，提高热释电系数。也可用极性有机分子部分取代 TGS 中的 H_2CH_2COOH 分子作为取代单元，生成 ATGS 单晶，它具有极高的内偏压场，起到了锁定极化的作用。它在保持 TGS 原有热释电性能的同时，也使晶体不易退极化，但该晶体生长难度较高。而当 DTGS 晶体掺入了 L-α-丙氨酸后，得到的 DLATGS 既提高了 T_c，又具有锁定极化作用。

3) 双取代基元 TGS 系列晶体 以无机酸和极性有机分子同时而分别取代 TGS 中的 H_2SO_4 和 NH_2CH_2COOH 时，便可生成双取代基元 TGS 系列晶体。如将磷酸和 L-α-丙氨酸同时取代生成 LATGSP，而砷酸和丙氨酸取代生成 LATGSAS，其性能比 TGS 相比都有显著改进。此外，若在 TGS 溶液中同时加入大量苯胺和砷酸也可大大提高 TGS 的品质因子。

4) 掺阳离子的 TGS 晶体 为某些特殊用途，有必要进行阳离子掺杂以调节某些参数，如掺 Li_2SO_4 入 TGS 溶液，但一般地它会使热释电性能变坏。

表 6.9-2 TGS 系列晶体材料的性能

晶体	居里温度 T_c/℃	热释电系数 (25℃) p/ 10^{-8}C·(cm²·K)$^{-1}$	介电常数 ε_r (1 kHz, 25℃)	自发极化强度 P_s (25℃) / 10^{-6}C·cm^{-2}	内偏压场 E_b/V·cm^{-1}
TGS	49	3.50	40	3.01	<10
TGFB	73.8	2.40	16.10		
TGSP	49	5.00	30.0	4.50	
TGSAs	51	7.00	30.0		
TGSFS	49	3.80	52.0		
LATGS	49	3.30	35.2		>4 000
LATGSP	49	6.40	25.0	4.8	>3 000
LATGSAs	49	4.3	30.0		>1 000
DTGS	62	2.50	20.0		
DLATGS	61	3.50	37.0	3.10	>1 000

表6.9-2作为小结列出了TGS系列晶体材料中一些代表性晶体的性能。总之，TGS系列晶体的改性研究无论是理论上和实验上都已相当成熟。今后，仍可在理论指导下进行材料设计，选用强极性分子“植入”TGS结构中，可望生长出更高性能的TGS系列热释电晶体材料。

3.2 钽酸锂和铌酸锂晶体

钽酸锂和铌酸锂均为铁电晶体，铁电相的点群为3m，而顺电相的点群为$\bar{3}$m，它们的结构都为铌酸锂型结构。这两种晶体性能上也颇多相似，在压电、电光和非线性光学等方面有广泛的应用。

$LiTaO_3$晶体的熔点为1 650℃，在室温下它的热释电性能不如TGS，但在低于0℃和高于45℃的环境温度下比TGS为高。居里温度为618℃，故能在很宽的温度范围内使用，并具有物化性质稳定，机械强度高等优点。因此，在制作探测器时可将灵敏区厚度减薄至几个微米，并采用桥式悬空结构，从而大大改进器件的信噪比，得到高性能的热释电探测器（低频探测率$D^* \geq 3\times10^9$ cm²Hz$^{1/2}$/W）。

$LiNbO_3$的熔点和居里点分别为1 240℃和1 140℃，虽然其热释电系数较低。但由于居里点极高，因此器件在大信号输入情况下较同样结构的器件相比有宽得多的线性输出工作范围。在一些特殊场合，如作为高功率激光的探测器等十分适用的。

在掺杂$LiTaO_3$和$LiNbO_3$晶体中还存在一种新的热释电效应，即当光照射这些无对称中心的极性晶体时，发生杂质电子的跃迁，由于杂质电子偶极矩的改变$\Delta\mu$将引起瞬时宏观极化强度的改变ΔP，$\Delta P=N\Delta\mu$，N是被激发的杂质离子浓度，这就是“第二类热释电效应”。掺Cu^{2+}的$LiTaO_3$和掺Cr^{3+}的$LiNbO_3$晶体都可产生这种效应。由于它的响应时间仅取决于电子跃迁过程，速度极快。因此，可应用于激光超短脉冲测量、光混频和光存储等。

3.3 正方钨青铜型结构的晶体

这种结构类型的典型代表为铌酸锶钡$Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$，简称SBN。SBN单晶为$SrNb_2O_6-BaNb_2O_6$固溶体。晶体的组分在$0.25\leq x\leq0.75$范围内呈正方钨青铜结构，点群为4 mm，它也属于位移型铁电体。室温下自发极化强度为32×10^{-2}C/m²，晶体熔点在1 500℃，莫氏硬度5.5，不潮解，力学性能良好，晶体多采用提拉法生长，但生长难度高于$LiTaO_3$和$LiNbO_3$晶体。

SBN晶体具有相当大的热释电系数和较高的居里温度，并随Sr/Ba的比例而变化。表6.9-3列出了不同的比例的SBN晶体的p和T_c值。

表6.9-3 SBN晶体的热释电系数和居里温度随Sr/Ba值的变化

晶体	$p=\frac{dP_s}{dT}/10^{-8}$C·(cm·K)$^{-1}$	居里温度T_c/℃
$Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$		
$x=0.25$	31	40
$x=0.33$	11	66
$x=0.41$	7	78
$x=0.52$	6	105

对SBN晶体掺入Pb或镧系元素进行改性取得了一定效果。在$Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$掺以1%（摩尔分数）La_2O和Nb_2O_3，产生的热释电性与$Sr_{0.33}Ba_{0.67}Nb_2O_6$的相同，即具有较高的热释电系数$p_i$与高的介电常数，掺La和Nd的SBN比$Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$晶体的优点是不退极化，掺同量Sm，Gd，Lu对晶体的性能影响较小。在$Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$晶体掺入小量的Pb，除了得到比未掺Pb的晶体具有更好的热释电性能外，还可减少激光损伤。

迄今为止，SBN在热释电探测器中的应用程度较низ。

3.4 铌镁酸铅钛酸铅（PMNT）弛豫铁电体单晶

弛豫铁电体$(1-x)$Pb$(B_1B_2)-x$PbTiO$_3$（其中B_1=Mg，Zn，Ni，Fe，Sc；B_2=Nb，Ta，W）是弛豫型铁电体Pb$(B_1B_2)O_3$与普通铁电体$PbTiO_3$组成的具有钙钛矿结构的固溶体，其代表性材料为铌镁酸铅钛酸铅（简称PMNT）和铌锌酸铅钛酸铅（简称PZNT）。PMNT和PZNT陶瓷是一种人们熟知的弛豫铁电体材料，它具有很高的介电常数，大的电致伸缩效应及小的电致应变滞后，以及相对低的烧结温度，因此在多层电容器微驱动器和机敏器件等方面有广泛的应用。90年代末，PMNT和PZNT单晶生长成功并表现出优异的铁电性能，被称为“铁电材料的一次激动人心的突破”。它们的压电常数d_{33}高出传统陶瓷数倍，其机电耦合系数也非常高，超过90%，PMN室温下为三方结构，而PT为四方结构，在PT含量为30%～35%处存在一准同型相界（MPB）。PT含量低于MPB为三方结构，高于相界者为四方结构。最近，中国科学院上海硅酸盐研究所的研究人员发现PMNT单晶在准同型相界附近具有特别高的热释电系数和探测率优值：$p=12.8\times10^{-8}$C·cm^{-2}·K^{-1}，正切损耗（$\tan\delta$，50 Hz）为0.006 3，热容$c'=2.44$ J/(cm³·K)，热扩散率$K=3.7\times10^{-3}$cm²/s。与TGS相比，不仅它具有高得多的热释电系数，而且其居里温度T_c为135℃，而且不潮解，室温下的物化性能稳定，易加工，因此其综合性能优于TGS系列晶体。而且由于其相对低的热扩率，使其在一些热释电器件如热释电摄像中较$LiTaO_3$晶体的性能优越。此外，由于它的介电常数较高，和放大器能很好匹配，可适用于探测器阵列和中小面积的探测元件。PZNT单晶的热释电性能PMNT的性能相近，但居里温度略高一些，$T_c=170$℃。上述PMNT单晶的性能数据为最初的数据，随着晶体生长工艺的改进和材料性能的优化，可以预料晶体性能将会进一步提高，总之，PMNT系列晶体材料有很好的应用前景。

PMNT70/30（$x=0.3$）的熔点为1 296℃，而PMNT65/35和PMNT60/40的熔点分别为1 288℃和1 284℃。晶体制备方法一般为熔剂法，其缺点是晶体完整性较差、效率低，难于大规模生产。如今，已成功地用坩埚下降法生长出大尺寸的优质PMNT单晶，它具有良好的均匀性和可重复性，这就为今后PMNT晶体热释电红外探测器的批量生产以及研制热释电成像器件如：室温红外焦平面器件和热释电摄像管靶面提供了十分有利的条件。

表6.8-4列出迄今发现的重要热释电晶体材料的特性。人们注意到即使对同一种材料，由不同的公司或研究所的报道的数据有相当大的差别，其原因有二，一是热释电系数的测试设备都由单位自建，不像介电常数、热容等的测试那样标准化；而且各单位研制的样品因工艺条件不同，而使结果不尽相同，特别是电阻率和正切损耗对样品的依赖更甚。另外，不同的出版物对于热释电材料优值因子的定义略有差异，而这里所采用的优值因子则以文中列出的F_i，F_v和F_d为准，其中探测率优值因子F_d不仅与样品本身的质量有关，也依赖于测试条件。因此，同一种材料的值在不同的场合会有一定的变化范围。TGS系列晶体是热释电材料中最有实用价值，也是最大的“家族”，而且它的衍生物至今仍在不断出现，由于篇幅的限制，表6.9-2只给出TGS系列中有

代表性的材料，它们显示出较好的综合性能。此外，由于TGS晶体的居里温度低，很多研究工作都致力于改进它的退极化性能。研究发现，一定剂量的射线辐照对TGS晶体有锁定极化作用。表也列出了经辐照改性的TGS晶体的性能。另外，作为比较，表中还列出了一些热释电陶瓷和热释电聚合物的材料性能。

表 6.9-4　一些重要的热释电晶体的性能参数

材料		居里温度 T_c/℃	热释电系数 $p/10^{-8}$C·(cm²·K)⁻¹	介电常数 ε_r	交流电阻率 ρ (1 kHz) /Ω·cm	正切损耗 tanδ	比热容 c' /J·(cm³·K)⁻¹	F_v $(p/c'\varepsilon)$ $/10^{-10}$C·cm·J⁻¹	F_i (p/c') $/10^{-8}$C·cm·J⁻¹	F_d $(p/(c'(\varepsilon\tan\delta)^{1/2})$ $/10^{-8}$C·cm·J⁻¹
钽酸锂 $LiTaO_3$		618 (Ta/Li = 1.1)	2.3	54	3.6×10^{10}	0.000 9	3.16	1.35	0.72	3.3
铌酸锶钡 $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$①	$x=0.52$	115	6.5	380	1.6×10^8	0.03	2.1	0.81	3.1	0.92
	$x=0.33$	62	11	1 800	1.2×10^8	0.008 2	2.1	0.29	5.2	1.36
	$x=0.25$	30	37	5 000	1.9×10^8	0.002	2.1	0.32	17.6	5.58
铌酸锂 $LiNbO_3$		1 210	0.4	30	9.8×10^{10}	0.000 6	2.8	0.48	0.14	1.07
锗酸铅 $Pb_5Ge_3O_{11}$		178	0.95	50 (1.59 kHz)	7×10^{10}*	0.000 32	2.5	0.76	0.38	3.0
钼酸钆 $Ge_2(MoO_4)_3$		168	0.1	10			2.1		0.05	
亚硝酸钠 $NaNO_2$		163	0.5	7.4 (10 kHz)			2.9		0.17	
一水硫酸锂 $Li_2SO_4\cdot H_2O$		没有 T_c 70℃分解	1.17	12.3	9.8×10^{10}		2.3	4.1	0.51	
铌镁酸铅钛酸铅		135	12.8	515 (50 Hz)		0.006 3	2.44	1.02	5.25	2.9
酒石酸铵 $C_4H_{12}N_2O_6$		>80	12.7	5.7		0.016				
钛酸钡 $BaTiO_3$		135	1.9	135	6×10^8	0.022	3.0	0.47	0.63	0.37
硫酸三甘肽 TGS		49	4.0	35	1.7×10^{10}	0.003	2.5	4.6	1.6	4.94
钛酸铅 $PbTiO_3$		492	2.7	142	5.8×10^8	0.024	3.2	0.59	0.84	0.46
锆钛酸铅 PZT-4陶瓷		328	3.7	1 400	3.2×10^8	0.000 4	3.0	0.088	1.23	1.64
掺镧锆钛酸铅 PLZT (4/60/40) 陶瓷		218	5.6	870	3.0×10^8	0.069	2.6	0.25	2.15	0.28
聚二氟乙烯 PVF_2		未知 150℃软化	0.24	11	6.5×10^9	0.025	2.4	0.91	0.10	0.19
聚氟乙烯 PVF			0.18	5.2	$>3\times10^{10}$	0.05				

① T_c 和 P 值不同于表 6.9-3，后者是1969年发表的数值，重在反映变化规律。
注：本表中的材料特性均是在25℃左右的测量结果，其中2种样品 TGFB 和 DTGFB 测试温度为35℃。

编写：冯锡淇（中国科学院上海硅酸盐研究所）

第10章 激光晶体

1 固体激光工作物质概述

激光器是能发射激光的一种新型光源，它主要由三部分组成：工作物质、泵浦源和共振腔。其中激光工作物质是指能产生光波放大作用（即激光）的材料，是激光的器的核心部分。它可以是固体，也可以是液体或气体。固体激光工作物质是由基质材料和激活离子组成，主要是指激光晶体和激光玻璃。

为了方便认识固体激光工作物质及理解其在产生激光中的作用和要求，下面简单介绍一些有关固体激光工作物质的基本概念。

1）激活粒子　这是激光工作物质中能够发射激光的原子、分子、离子的统称。激光器发射的激光波长主要决定于激活粒子的性质，在激活粒子内一般需要有亚稳态，形成三能级或四能级工作系统。

2）激活离子　这是指激光工作物质中发射激光的离子，它又称为激活剂。在固体激光工作物质中，激活离子部分取代基质中的阳离子。比如，掺钕石榴石晶体中的 Nd^{3+} 部分取代了 $Y_3Al_5O_{12}$ 晶体中 Y^{3+} 的位置。固体激光工作物质发射的激光波长，主要决定于激活离子的能级结构，激活离子所处的基质不同，激光器输出的激光波长也会有变化。目前使用的激活离子有过渡金属离子、稀土金属离子和锕系金属离子。

元素周期表中第四周期的过渡金属元素除了最外层两个4s电子是价电子外，有时次外层的一部分或全部的电子也充当价电子，因而一种元素可以形成多种价态的正离子。已经实现激光输出的过渡金属离子有 Cr^{3+}，Cr^{4+}，Ti^{3+}，V^{2+}，Co^{2+} 和 Ni^{2+} 等。过渡金属元素中的3d层电子由于没有外层电子的屏蔽，在基质晶体中直接受晶格场的作用，所以它的能级分布等特性和自由离子的情况有显著不同。元素周期表中第六周期的稀土金属元素，即镧系元素，其最外层的6s两个电子及次外层5s两个电子和5p电子都相同，所不同的是4f电子数。除了6s两个电子可以成为价电子外，其4f态中的电子也能成为价电子，所以，稀土元素也可形成多种价态的正离子。在固体材料中失去价电子后形成的稀土离子，由于它的4f电子受到5s及5p外层电子的屏蔽，所以稀土离子在不同的介质中的光谱性质与自由电子的情况非常相近。目前绝大多数的稀土离子都已经实现了激光输出，三价钕离子的应用最广泛。此外 Yb^{3+}，Ho^{3+}，Tm^{3+}，Er^{3+} 在军用和民用激光器中也有非常重要的应用价值。元素周期表中第七周期中的锕系元素，其原子结构与稀土元素相差不大，所以化学性质也十分相近，但是由于锕系元素一般都具有放射性，使其对获得具体应用带来一定的困难。此外，在固体工作物质中这类激活离子的能级结构与其自由离子的能级结构有比较明显的差别。

3）基质　能够掺入激活离子的固体材料。它的作用主要是为激活离子提供一个合适的晶格场，使其发射出所需要的激光波长。一般情况下，基质不发光，但工作物质的物理和化学性质基本上由基质的特性决定。

4）原子能级　任何物质都是由原子所组成的。在正常状态下，原子内部的电子都按一定的轨道绕原子核旋转，各自具有特定的能量是量子化的，它只能取一系列分立的能级 E_1，E_2，E_3，……E_n。电子所可能拥有的这一系列分立的能量值，称为原子的能级。物理学上用一组不同高度的平行直线来表征原子中电子所具有的特定的能量状态。这组平行直线称为能级图，如图6.10-1所示。原子各个能级的位置可以根据原子的光谱计算出来。比如氢原子，如果把电子离原子核无限远时的能量 E_∞ 取作零，则它第 m 个能级的能量 $E_m = -chR/m^2$。式中 c 为光速，h 为普朗克常数，R 为里德伯常数。

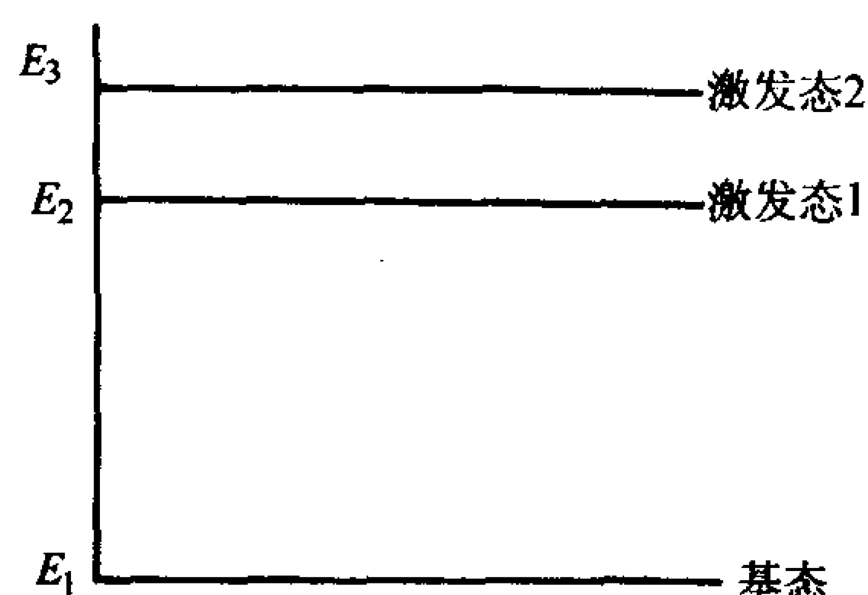


图6.10-1　原子能级图

当一个原子受到外界激励时，原子中某些电子受到激发后离开自己正常的轨道，跳到离核较远的轨道上，即电子处于受激状态，在能级图上对应某一高能态。当原子中的电子处于受激状态时，也就是该原子处于受激状态，两者是等价的。

5）光的自发辐射　在自然界中存在着一个普遍的规律，即处于高能态的原子是不稳定的，它要自发地向底能态转变。在通常情况下，原子处于基态时能量最底，因而也是最稳定的状态。如果以图6.10-2所示的二能级原子体系为例进行讨论的话，处于高能级 E_2 上的原子是不稳定的，它将自发跃迁到低能级 E_1，同时把多余的能量以光子形式辐射出来，如图6.10-2（a）所示。此时辐射光子的能量由下式决定：

式中，h 为普朗克常数；ν 为辐射光子的频率。

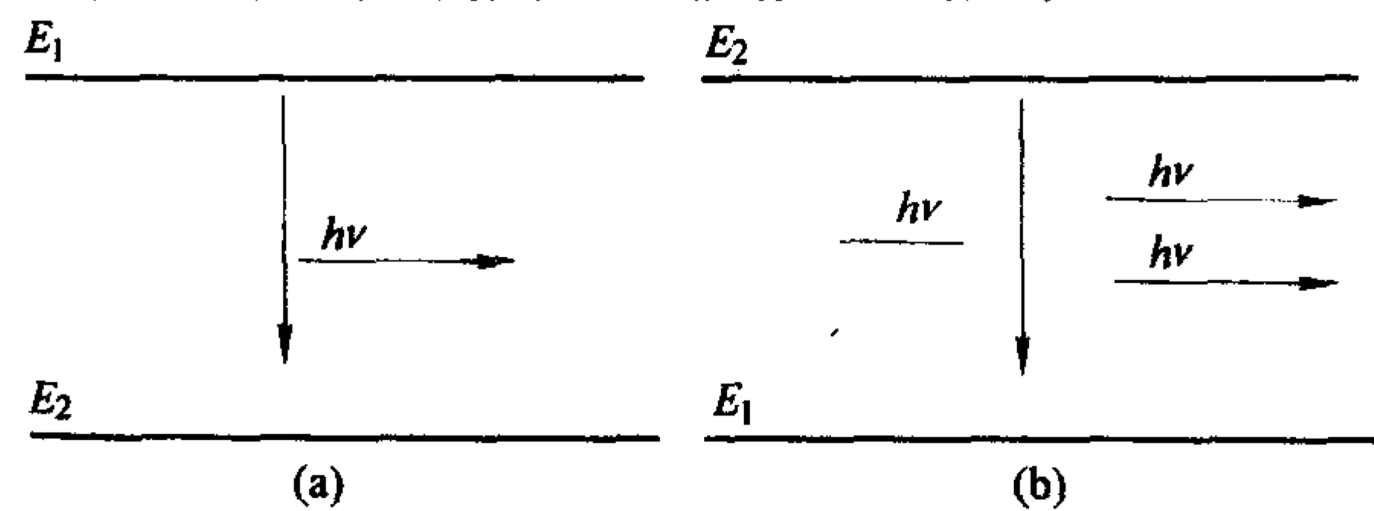


图6.10-2　（a）光的自发辐射过程示意图；（b）光的受激发射过程示意图

$$E_2 - E_1 = h\nu \tag{6.10-1}$$

这种辐射称为光的自发辐射现象。自发辐射的特点是各个原子是独立地自发产生辐射跃迁，它们彼此间的影响可以忽略不计。所以光子的运动方向、位相等都是不同的。

6）光的受激辐射　当处于高能级 E_2 上的原子受到能量 $h\nu$（$h\nu = E_2 - E_1$）的入射光子感应时，该原子将跃迁到低能态 E_1，同时辐射出一个与入射光子完全一样的光子。这两个光子具有相同的频率和位相，一致的偏振方向和传播方向，这个过程称为光的受激辐射。在光的受激辐射过程中，一个能量为 $h\nu$ 的入射光子，由于受激辐射的结果，最后得到二个性质完全相同的光子，实现了光的放大，图

6.10-2b 示意了光的放大过程。

7）光的吸收　当用一个外界光源去激发某一原子体系时，只有当激励原子的能量满足式（6.10-1）时才能被原子所选择吸收。该原子吸收了入射光的能量后从低能态 E_1 跃迁到高能态 E_2。这个过程称为光的吸收，也叫共振吸收。图 6.10-3 为光吸收过程的示意图。原子体系对光的共振吸收为光的辐射创造了必要的条件。

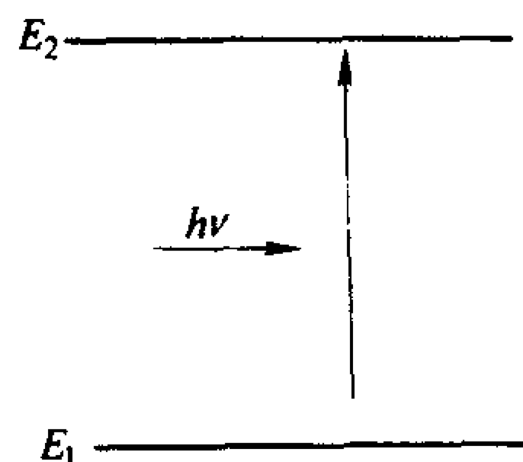


图 6.10-3　光的吸收过程示意图

在原子体系中，还可能发生另一种吸收。处于高能态（即激发态）的原子有可能再次吸收外界的激励光能后从一个激发态跃迁到另一个能量更高激发态。这种过程称为激发态吸收。原子体系中激发态吸收的存在，使高能态原子不能集中分布在一个能级上，这对于实现体系中一对辐射跃迁能级之间分布数反转（即高能级上的原子数大于低能级上的原子数）是不利的。而实现原子分布数反转是产生激光的首要条件。故激发态吸收对激光的产生是有害的。

上面介绍了光的吸收，自发辐射和受激发射的概念。当光入射到有大量原子、分子或离子（统称为粒子）组成的系统时，这三个基本过程同时存在。处于高能态 E_2 上的粒子，即可能产生自发辐射，也可能产生受激辐射。入射到粒子系统中的光被吸收还是得到放大，这些都得取决于粒子系统本身所处的状态。

8）玻尔兹曼分布和粒子数反转　在热平衡状态下，粒子在各能级上的分布服从玻尔兹曼分布规律

$$N_i = N e^{-E_i/kT} \qquad (6.10\text{-}2)$$

式中，N_i 为处在能级 E_i 上的粒子数；N 为总粒子数；k 为玻尔兹曼常数；T 为体系的热力学温度。由式（6.10-2）可导出在热平衡状态下高能级 E_2 上的粒子数 N_2 与低能级 E_1 上的粒子数 N_1 的比值

$$N_2/N_1 = e^{-(E_2-E_1)/kT} \qquad (6.10\text{-}3)$$

因为 $E_2 > E_1$，所以在通常情况下（$T>0$），$N_2 < N_1$，即在热平衡状态下，高能级上的粒子数 N_2 总是小于低能级上的粒子数 N_1。能级越高（E_2 越大），该能级上的粒子数越少，粒子基本上处于最低能级上，这时，粒子体系对入射光表现为受激吸收为主，而受激辐射小得可以忽略不计。

倘若在能级 E_2 和 E_1 之间实现 $N_2 > N_1$ 的粒子数反转，即在 E_2 和 E_1 能级之间实现粒子数反转，则就可以在一定条件下实现光的受激辐射。

9）三能级激光系统和四能级激光系统　固体激光器的运转取决于具有窄能级的材料，而电子跃迁就发生在这些能级间。这些能级是由基质晶体中的杂质（激活剂）引起的。在实际使用的激光系统中，泵浦和激光过程通常涉及很多能级，在这些能级中发生很复杂的激励和串级弛豫过程。通常用三能级或四能级简图来理解固体激光材料是如何获得激光作用所需的"粒子数反转"的。

三能级系统　图 6.10-4 是一幅简图，可以用它来解释红宝石等光泵浦的三能级激光系统。最初，激光材料内所有的原子都处于最低能级①，当这些材料在某些频率的辐射激励下，能级①上的原子吸收辐射跃迁到宽带能级③。这样，泵浦灯使原子从基态能级上升到"泵浦带"，即能级③。通常"泵浦"带由很多能级组成，因此，光泵浦能够在宽的光谱范围内完成。快速的无辐射跃迁将绝大多数受激原子转移到中间的窄能级②上。在这一过程中，电子丧失的能量转移到晶格。最后，由电子发射出一个光子返回到基态能级①。正是这最后的跃迁可产生激光作用。如果泵浦强度小于激光阈值，能级②的原子就会以自发辐射的方式返回到基态。普通的荧光作用就是能级②中粒子数的消耗。当泵浦辐射停止后，能级②以一定的速率发出荧光，直至粒子数耗尽。该速率因材料的不同而不同。室温时，红宝石能级②的寿命为 3 ms。当泵浦强度超过阈值时，荧光能级的衰变包括受激辐射和自发辐射。受激辐射产生激光光束。在三能级系统中，激光跃迁的终端能级是粒子数很多的基态。所以，在发生能级②到能级①跃迁之前，处于能级②的粒子数一定很多，即已实现了"粒子数反转"。

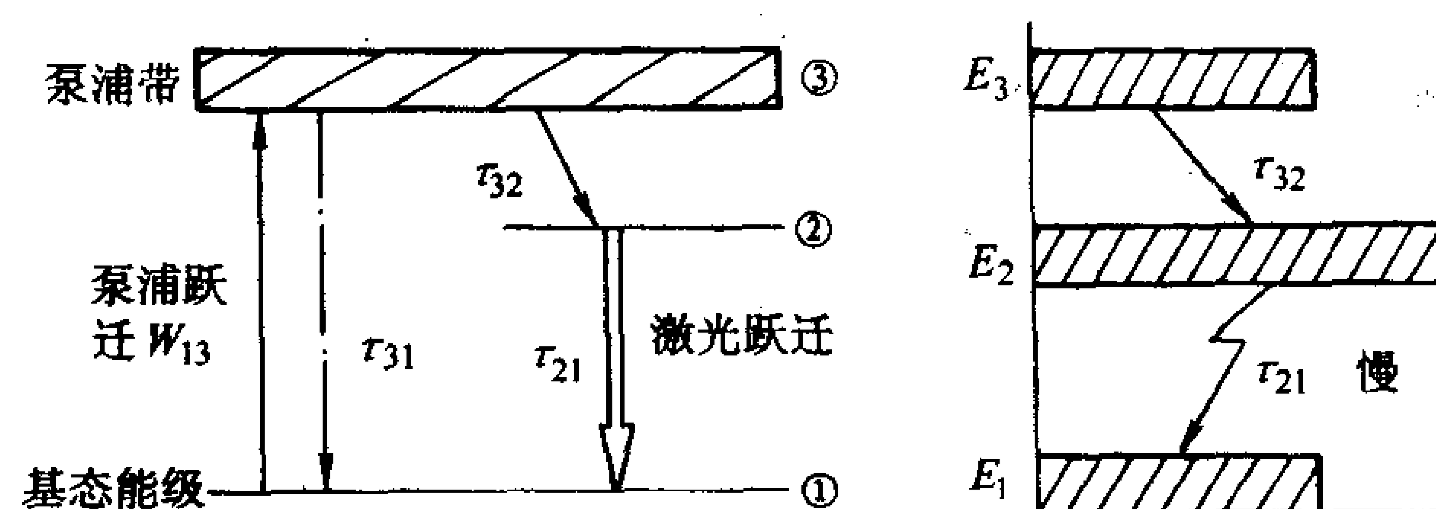


图 6.10-4　三能级激光器的能级简图

一般说来，在三能级激光系统中，从最高能级向产生激光作用能级的无辐射转移速率必须要快于其他的自发辐射跃迁速率。因此，E_2 能态的寿命要长于③→②跃迁的弛豫时间，即

$$\tau_{21} >> \tau_{32} \qquad (6.10\text{-}4)$$

于是，与处于其他两个能级中的原子数目相比，E_3 能级的原子数 N_3 可以忽略不计，即 $N_3 << N_1$、N_2，因此，

$$N_1 + N_2 \approx N_{total} \qquad (6.10\text{-}5)$$

所以，在三能级系统中，可以认为原子实际上从能级①直接泵浦到亚稳态能级②，因为它在能级③只有短暂的停留时间。可以像只有两个能级的计算方法一样进行计算。因此，必须要有超过一半的原子数处于高能态 E_2 时，才能实现"粒子数反转"。

三能级系统的缺点是，基态中应有一半以上的原子必须上升到亚稳态能级 E_2 中。这样，就有很多原子形成自发辐射。另外，所有参与泵浦循环的原子都从 $E_3 \to E_2$ 的跃迁中将能量转移到晶格。这种跃迁通常是无辐射的，能量由声子携进晶格。

四能级系统　图 6.10-5 为固体基质材料中掺稀土离子所特有的四能级激光系统的能级简图。三能级激光材料的特征是激光跃迁发生于受激励的能级②和终端基态能级①之间，基态能级①为系统的最低能级，这种能级结构会导致降低效率。四能级系统避免了这一缺陷。泵浦跃迁从基态 E_0 到宽吸收带 E_3，受激原子快速进入窄能级 E_2。然而，激光跃迁发生在能级 E_2 到能级 E_1 之间。能级 E_1 为位于基态能级之上的终端能级。原子以快速的无辐射跃迁回到基态能级。在真正的四能级系统中，终端能级 E_1 是空的。作为合格的四能级系统，其材料的终端激光能级与基态能级之间的弛豫时间必须明显短于荧光寿命，即 $\tau_{10} << \tau_{21}$。另外，终端能级必须远在基态能级之上，这样由温度引起的在终端能级上热粒子数就很少。终端能级 E_1 上的平衡粒子数取决于下式：

$$\frac{N_1}{N_0} = \exp(-\Delta E/kT) \qquad (6.10\text{-}6)$$

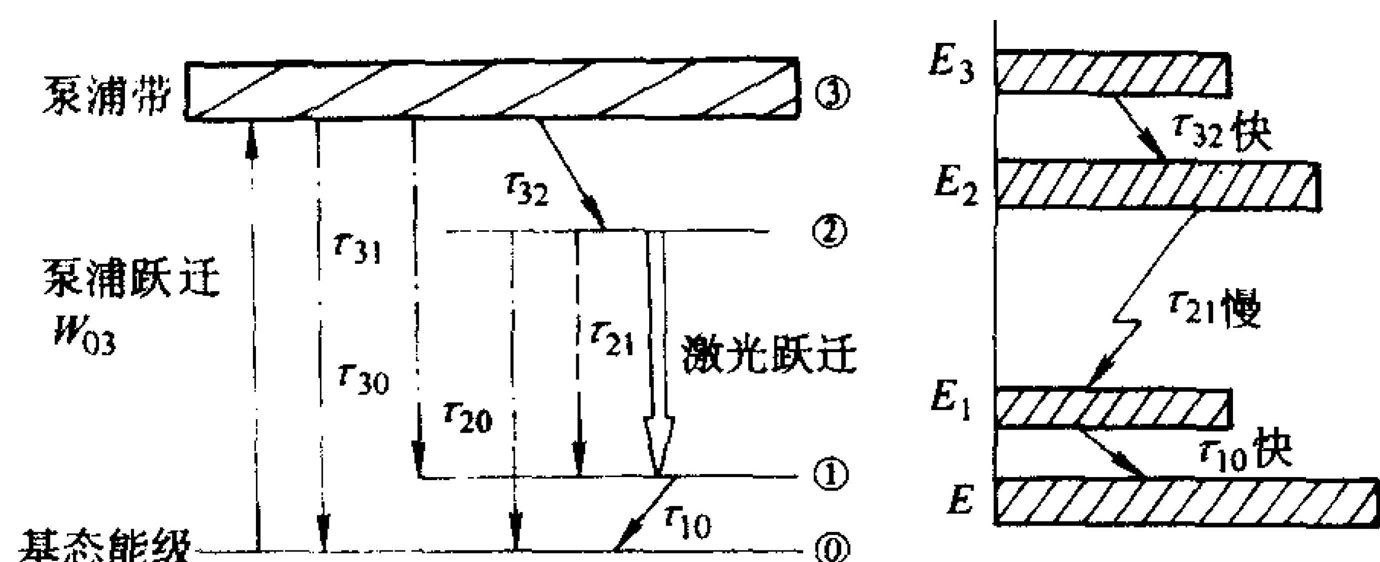


图 6.10-5　四能级激光器的能级简图

式中，ΔE 为能级 E_1 与基态能级 E_0 之间的能量差；T 为激光材料的工作温度。如果 $\Delta E >> kT$，则 $N_1/N_0 << 1$，故终端能级总是相对较空的。在某些激光材料中，终端能级与基态能级之间的能量相差相对较小，因此，必须将它们冷却才能实现四能级激光运转。在最佳的四能级系统中要求 E_3 能级到 E_2 能级和 E_1 能级到基态能级 E_0 之间跃迁的弛豫时间短于产生激光跃迁的能级间的自发发射的寿命 τ_{21}。

10）亚稳态能级　上面介绍了能产生激光的固体材料中应该具有的能级结构。在这些能级结构中亚稳态能级的存在对产生激光作用是至关重要的。亚稳态能级相对长的寿命为实现粒子数反转提供了一个必不可少的条件。因为原子内部的振荡与周围晶格的耦合是很强的，绝大部分处于高能态的原子的衰变表现出快速的无辐射的衰变。辐射的衰变过程很容易发生，但其绝大多数的特征是寿命短、谱线宽。在固体中，只有少数被选择的原子跃迁才不受晶格振动的影响，这种跃迁是具有较长寿命的辐射衰变。

图 6.10-4 和图 6.10-5 所示的能产生激光的典型的能级结构中，$E_3 \to E_2$ 和 $E_1 \to E_0$ 跃迁的频率全部集中在基质晶体振动光谱的频率范围之内。因此，所有的跃迁都可能直接以无辐射衰变的方式极快地弛豫，即向振动的晶格发射声子，其 τ_{32}，τ_{10}值大约在 $10^{-10} \sim 10^{-11}$ s 之间。然而，在这些原子中，$E_3 \to E_0$、$E_3 \to E_1$、$E_2 \to E_0$ 和 $E_2 \to E_1$ 存在较大的能量差，它们所对应的跃迁频率比晶格最大振动频率还要高。由于晶格不能在那么高的频率下简单地吸收声子，所以跃迁就不能通过简单的单个声子的自发发射而获得弛豫。这些跃迁一定要通过辐射（声子）发射或多声子弛豫。由于这二个过程比直接的单声子弛豫相对要弱，所以高频跃迁具有慢得多的弛豫速率。因此，集中于能级 E_3 的不同的子能级都将弛豫到能级 E_2，因为能级 E_2 以下无其他可以由其直接衰变的能级，所以能级 E_2 处于亚稳态，且寿命长，称为亚稳态能级。如果没有亚稳态能级，原子因泵浦辐射受到激励，转移到较高能级，它们或者由于自发辐射直接回到基态，或者通过中间能级间接回到基态，或者因声子与晶格相互作用而放出能量而无法实现"粒子数反转"来形成光放大。因此，亚稳态能级对产生激光是至关重要的。而且，光学增益与激光跃迁的线宽成反比，所以亚稳态能级应该是一个窄能级。

2　固体激光工作物质的光谱性质

在从事激光工作物质研究过程中需要对材料的光谱性质进行了解和研究，下面简单的介绍有助于了解材料光谱性质的一些基本概念。

1）吸收光谱　当用外界光源去激发某一原子体系时，只有当激励光子的能量（$h\nu$）满足式（6.10-1）时才能被原子选择吸收，也叫共振吸收，使该原子吸收了入射光子的能量后，从低能态 E_1 跃迁到高能态 E_2。因此，原子体系的共振吸收为光的辐射创造了必要的条件。

吸收光谱是指物质在光频范围里的吸收系数（吸收强弱）随光频分布的结果。它直接揭示了发光中心所特有的能级结构及其所在的结构环境对其能级的影响。所以，有些稀土金属离子（如 Nd^{3+}，Dy^{2+} 等）包含一些窄的吸收带，而另一些物质的吸收带则较宽；同一种激活离子在不同的基质材料中，其吸收光谱会有很大的差别。因此，吸收光谱对研究发光材料的发光机理有重要的作用。激光工作物质的吸收光谱还可作为人们提供泵浦源的依据。

2）荧光光谱　荧光是指停止激发后物质立即终止的发光，这是原子、分子或离子从激发态向基态跃迁时发射的光子。发射光子的能量按频倍（或波长）分布的结果称为该物质的荧光光谱，也称发射光谱。它取决于发光中心的组成及其周围环境结构的影响。在研究激光工作物质的特征时，需要了解它的荧光光谱。这样可以知道工作物质在吸收了泵浦能量之后在哪些波长可以发出荧光，最后也就能够确定哪些跃迁可以产生激光。好的激光工作物质要求其荧光谱带少而带宽窄。

3）荧光猝灭　荧光猝灭是指激发态粒子通过无辐射跃迁至基态的过程。这主要是由第二类非弹性碰撞所引起的。这种碰撞的结果使激发态的能量转变为另一个粒子作热运动的能量。

浓度荧光猝灭是指因为发光离子浓度太高而招致它的荧光强度反而剧烈减弱的现象。这是由于发光粒子间的剧烈碰撞，把离子的内能转换成它们之间的热运动能量，从而构成不了发光中心的缘故。

4）激发光谱　激发光谱是指物质产生发光时的激励光按频率分布的结果。通过激发光谱的测定可以确定有效吸收带的位置，即吸收光谱中哪些吸收带对产生某个荧光光谱带是有效的。

5）激发态寿命　在自发辐射过程中，处于激发态的粒子自发地回到基态，并发出荧光。对只含一种发光中心的简单情况，发光光强按指数规律衰减

$$I = I_0 \exp(-t/\tau) \tag{6.10-7}$$

式中，I_0 为初始光强（$t=0$），τ 为粒子在激发态停留的时间，称为激发态寿命。在式（6.10-7）中，当 $t=\tau$ 时，$I=I_0/e$。所以，τ 也可以理解为辐射荧光强度衰减至初始强度 I_0 的 1/e 时所经历的时间，也称为荧光寿命。

6）荧光量子效率　处于激发态的粒子除了以辐射跃迁方式返回基态外，通常还发生无辐射跃迁。由于无辐射跃迁的存在，使物质的发光效率下降，在光谱学中用荧光量子效率 η 来表征发光物质的发光效率．它是在泵浦能量固定的条件下激活粒子所发射的荧光量子数目 $N_{荧}$ 和吸收的泵浦光量子数目 $N_{吸}$ 的比值，即

$$\eta = N_{荧}/N_{吸} \tag{6.10-8}$$

其意义也就是工作物质每吸收一个泵浦光子后，放出荧光量子的数目，它是泵浦光子转换成荧光光子的平均概率。

根据瓦维洛夫定律，荧光量子效率在斯托克斯范围（$\upsilon_{泵} > \upsilon_{荧}$）与泵浦频率无关，对于反斯托克斯范围（$\upsilon_{泵} < \upsilon_{荧}$），则随泵浦频率增大而迅速降低。

7）激光阈值　在激光器中，当激活介质受激励时，一方面因发生受激辐射而获得光的放大，另一方面因存在介质损耗而产生光的衰减。两者之间有一个临界状态，此时光的放大刚好补偿光的损耗。这个能维持系统内激光振荡不停止的最低条件称为激光阈值。下式为激光阈值的表达式：

$$R_1 R_2 e^{2gL} = 1 \tag{6.10-9}$$

式中，R_1，R_2 为谐振腔两个反射镜的反射率；L 为工作物质的长度；g 为工作物质的增益系数。

8）激光效率　激光效率在数值上等于激光器在一定工作状态下输出的激光能量（或功率）与输入给光泵浦的电能

(或电功率)之比。当激光输入能量(或功率)低于阈值时,没有激光输出。只有当激光输入能量(或功率)高于阈值之后,输出激光能量(或功率)将逐渐增加。

3 固体激光工作物质的基本要求

固体激光工作物质是不同固体激光器中的核心,它的质量优劣将直接影响到器件的性能。然而,不同性能的固体激光器对其使用的工作物质的光谱性质和物理化学性能也会有不同的要求。所以下面从激光器的工作原理和工作物质的光谱性质出发把固体激光物质应具备的条件概述如下。

1)对工作物质的光谱要求 工作物质应该在光泵辐射源的发射光谱范围内有多而宽的吸收带和高的吸收系数。对连续运转的工作物质,要求它的荧光光谱带少而窄,这样可以降低泵浦阈值功率。但对于用来做大能量高功率的脉冲激光器的工作物质,它的荧光谱线则希望宽一些,以便减少自振,以便增加工作物质对泵浦能量的存储。

对工作物质荧光寿命 τ 的要求比较复杂,τ 值比较小(几百微秒)可以降低泵浦阈值功率,但限制了振荡能量的提高。所以,对小型固态激光器,要求它的荧光寿命 τ 小一些,对于大能量器件,要求 τ 值大一些。

要求工作物质对产生激光有作用的多而宽的吸收带和大的吸收系数,使泵浦能量得到充分利用。但工作物质对激光波长的吸收应尽量小。而且应选择对可见光、近紫外和红外透明的材料作为激光工作物质的基质。所以作为基质材料的原料必须要对上述光谱区有吸收的杂质(铁、铜、锰、铬、钴、镍等)有高纯度的要求。

2)对光学均匀性的要求 对激光工作物质要有很好的光学均匀性。光学均匀性不好将导致激光振荡阈值升高,能量转换效率降低,发散角增大。造成工作物质光学不均匀的主要原因:①化学成分偏析造成的化学不均匀引起的折射率分布不均匀;②材料内部应力分布不均匀造成的物理不均匀引起折射率分布不均匀。

3)对热光稳定性的要求 激光器工作时,由于激活离子的无辐射跃迁和基质吸收光泵的一部分光能转化为热能,造成工作物质的光学性质下降,甚至使工作物质受到损伤。所以,要求激光工作物质有热导率高、热胀系数小、化学稳定性好和机械强度大等特点。

4 氧化铝晶体为基质的激光晶体

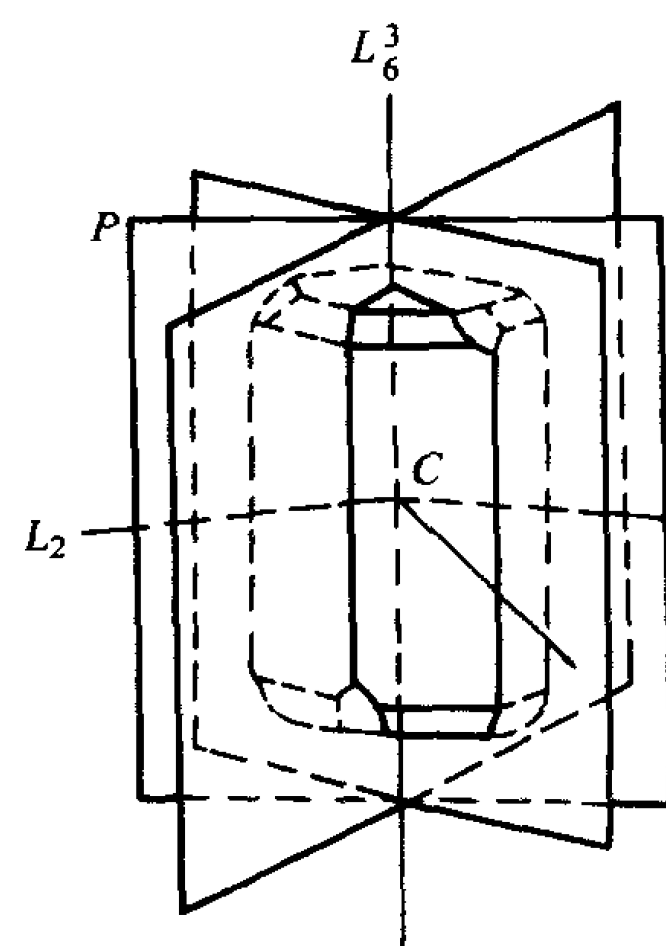
4.1 掺铬氧化铝晶体(红宝石)

掺铬氧化铝晶体(红宝石),化学式为 Al_2O_3:Cr^{3+},是最早实现激光运转的固体激光工作物质,它是以刚玉单晶(α-Al_2O_3)为基质,掺入0.05%~1%(质量分数)的 Cr_2O_3(激活剂)组成,呈红色。

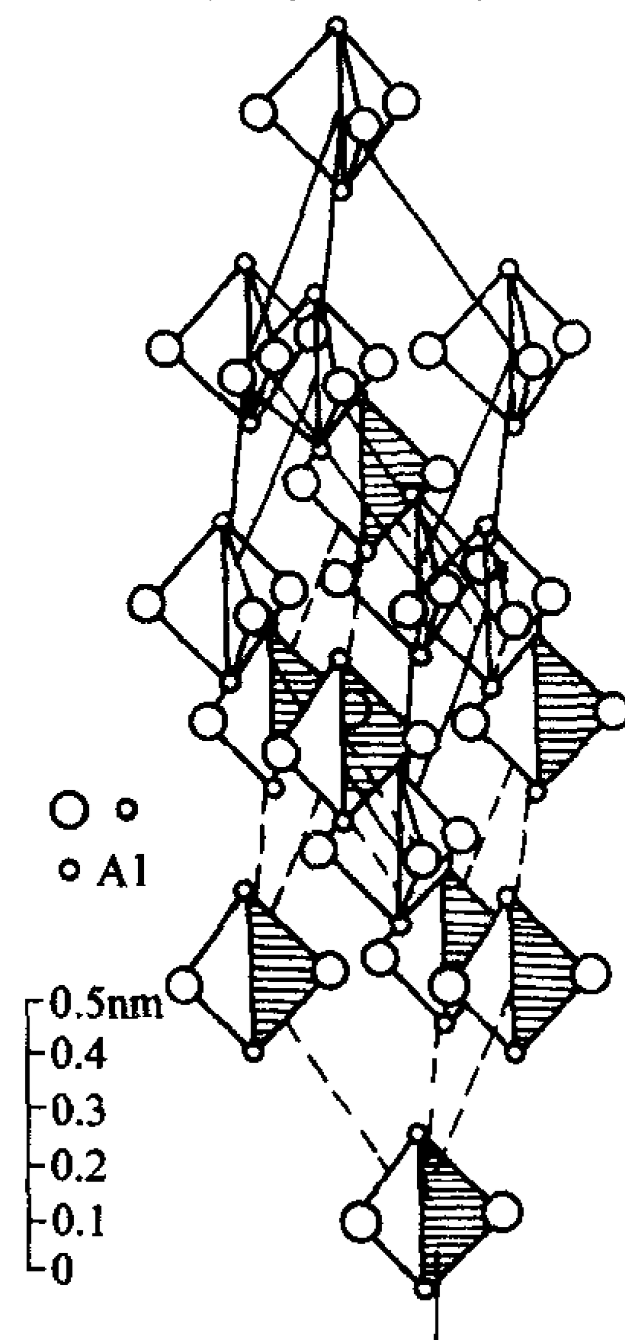
刚玉晶体属六方晶系,空间群为 D_{3d}^6 – $R\bar{3}C$。天然产物具有复三方偏三角面体的对称形,对称要素为 $L_6^3 3L_2 3PC$(L_6^3 为六次旋转轴,$3L_2$ 为三个二次对称轴,$3P$ 为三个对称面,C 为对称中心),光轴相当于 L_6^3,如图6.10-6a所示。图6.10-6b为刚玉的菱面体晶胞,棱长为0.512 nm。其平面角为55°17′。棱面体的每个顶角及中心均有一个 Al_2O_3 分子,而中心的 Al_2O_3 分子相对于顶角的 Al_2O_3 分子转过了180°。

铝离子的有效半径为0.057 nm,氧离子的有效半径为0.132 nm。每个 Al_2O_3 分子中三个氧离子的中心间距为0.249 nm,处在同一个平面上。两个铝离子沿 L_6^3 轴排列,两个铝离子的距离为0.27 nm,铝离子和氧离子间的距离为0.189 nm。

三价铬离子取代基质(α-Al_2O_3)中部分的铝离子(Al^{3+})。当掺入氧化铬(Cr_2O_3)的浓度范围在0.05%~1%



(a)刚玉单晶的对称性



(b)刚玉单晶的结构

图6.10-6 刚玉单晶的形态和结构

(质量分数)时(对应的铬离子浓度为 10^{19}~$3\times10^{19}/cm^3$),即成为产生激光的工作物质。表6.10-1列出了红宝石晶体的主要物理化学性质。

表6.10-1 红宝石晶体的物理化学性质

性能	指标
基本成分	Al_2O_3
晶系	六方
晶体结构与空间群	D_{3d}^6 – $R\bar{3}C$
掺杂剂	Cr_2O_3
熔点	2 046℃
沸点(基质)	3 500℃
莫氏硬度	9
密度	3.90 g/cm^3
热导率	0.384 W/(cm·K)
热胀系数	6×10^{-6}/℃
折射率(λ=700 nm)	n_o=1.763 n_e=1.755
折射率温度系数	12.6×10^{-6}/℃
抗张强度	416 MPa
弹性模量	384 GPa
水中溶解度	0.000 098 g/100 gH_2O
透光波段	0.14~6.0 μm
荧光寿命	3 ms
荧光量子效率	0.7

续表 6.10-1

性能	指标
荧光线宽	0.5 nm
激光波长（室温）	694.3 nm
生长方法	火焰法，引上法

图 6.10-7 为三价铬离子的能级结构图，属三能级系统（图中的①，②，③）。亚稳态能级^2E实际上由两个离得很近的能级组成，当这两个能级上的电子返回基态时，分别辐射出的荧光 R_1 线 6 943 Å 和 R_2 线 6 934 Å。但 R_1 线的强度比 R_2 线大。故激光器在室温时输出的激光波长为 6 943 Å 的红光。

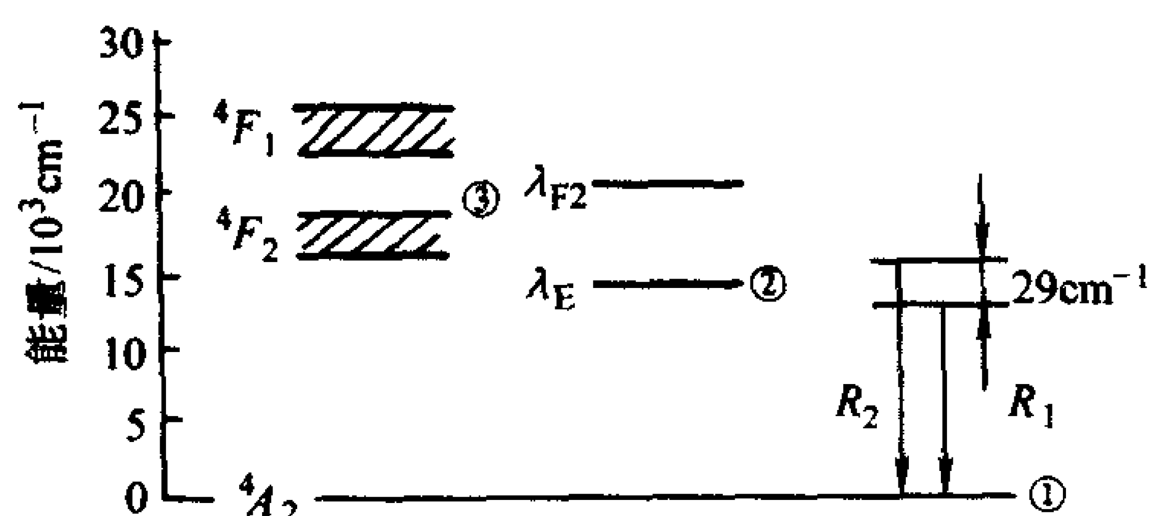


图 6.10-7　三价铬离子的能级

红宝石的吸收光谱中有三个很强的吸收带，如图 6.10-8 所示。中心波长位于 410 nm 的称为 U 带，对应于基态$^4A_2$向激发态$^4F_1$的跃迁，另一个中心波长位于 550 nm，称为 γ 带，对应于基态$^4A_2$向激发态$^4F_2$的跃迁。两个吸收带的宽度为 100 nm。此外，红宝石属三方晶系具有双折射性质，其吸收系数与入射光相对于晶体光轴的取向有关。

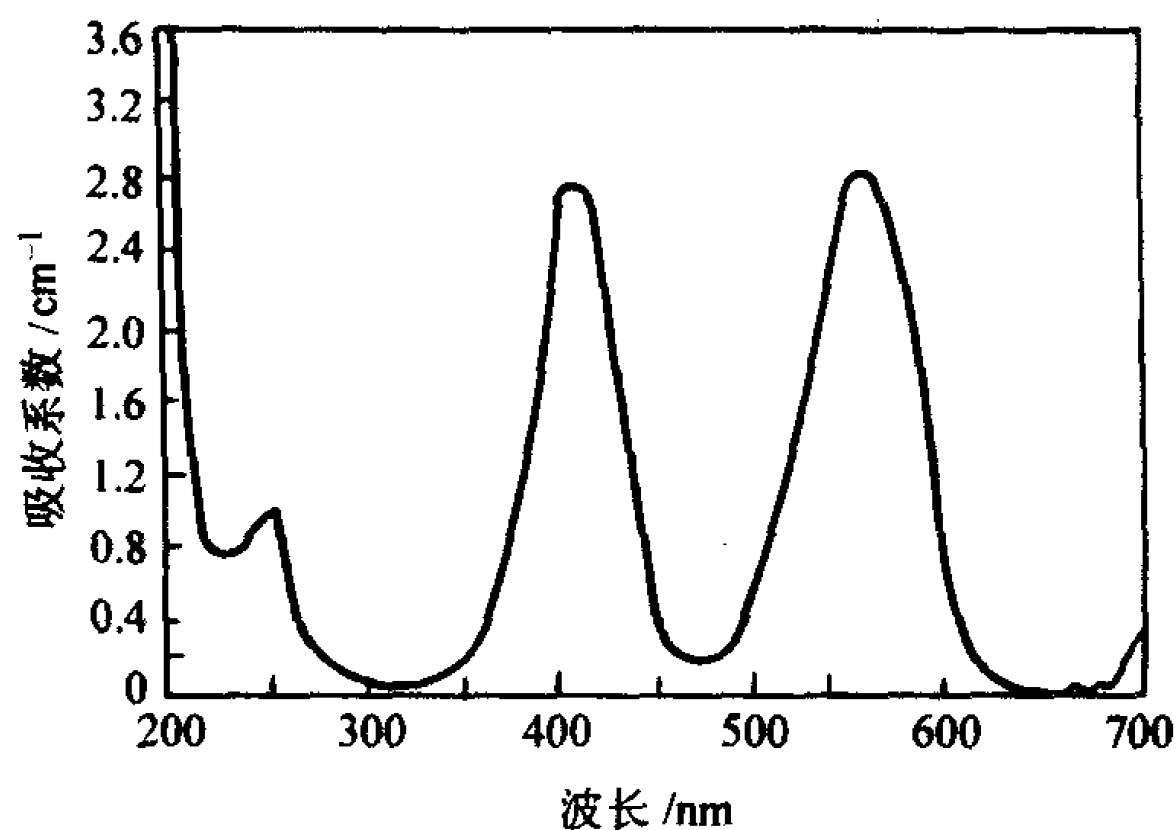


图 6.10-8　红宝石的吸收光谱

红宝石的三能级结构决定了红宝石激光阈值比较高，效率比较低，不宜做高重复率器件。但红宝石的亚稳态寿命长（约 3 ms），而且具有优良的力学和热性能，可承受高功率负载，又比较容易制成大尺寸的体材料，所以红宝石适合做单脉冲、大能量输出的激光器（输出能量高达 10^3 J）和调 Q 大功率激光器的工作物质。这类激光器可在激光加工（如打孔机等）、激光测距等方面得到实际应用。

4.2　掺钛氧化铝晶体（掺钛蓝宝石）

掺钛蓝宝石晶体，化学式为 Al_2O_3：Ti^{3+}，呈紫红色，三价钛离子作为掺杂剂取代处于刚玉晶体（α-Al_2O_3）中稍有畸变的氧八面体格位的 Al^{3+}。三价钛离子的半径为 0.167 nm，Al^{3+} 的半径为 0.057 nm。所以，掺钛蓝宝石晶体生长时钛离子不易从熔体中进入晶体，其分凝系数小于 1。晶体中的钛离子浓度较低，一般在 0.03%～0.1%（质量分数），也有报道可达 0.45%（摩尔分数）。钛离子的浓度越高，激光效率也就越高，也有利于获得窄脉宽的激光脉冲。

Ti^{3+} 在 α-Al_2O_3 晶格中的能级图如图 6.10-9 所示。在立方场中 3d 组态的单一谱项 $2D$ 被分裂成基态三重态^2T_g和激发二重态^2E_g，图中 d 电子能级被在 α-Al_2O_3 晶体中的三角场将基态^2T_g分裂成两个能级。自旋轨道作用和 John－Taller 效应进一步将其中较低能级分裂成两个能级。由于很强的声子耦合，利用 2 个 d 电子的能级可实现四能级激光运转。图 6.10-10 为 Al_2O_3：Ti^{3+} 晶体的吸收光谱和发射光谱。由该光谱可知其吸收和发射光谱都很宽，分别为 200 nm 和 400 nm 以上，既有利于泵浦，又有利于宽范围调谐激光。其吸收截面为 $(9.3\pm1.0)\times10^{-20}$ cm^2，发射截面为 3.9×10^{-19} cm^2。表 6.10-2 列出了掺钛蓝宝石晶体基本的物理化学和光谱性质。所以钛宝石激光器的基本特性是可以以脉冲和连续输出方式在室温下运转，具有宽的可调谐范围（6 600～12 000 nm）。由于其吸收谱宽，所以凡波长范围在 420～620 nm，峰值在 490 nm 附近，并与其荧光寿命 3.2 μs 相适应的短脉冲或连续激光光源都可以成为合适的泵浦源。常用的泵浦源有重复率为 1～10 Hz 或 1～2 kHz 脉冲或连续运转的激光二极管为泵浦源的倍频 Nd 激光（YAG:Nd^{3+} 或 YLF:Nd^{3+}）；连续运转的 Ar 离子激光和一些脉冲运转的染料激光，重复频率为 kHz 的铜蒸气激光和闪光灯。

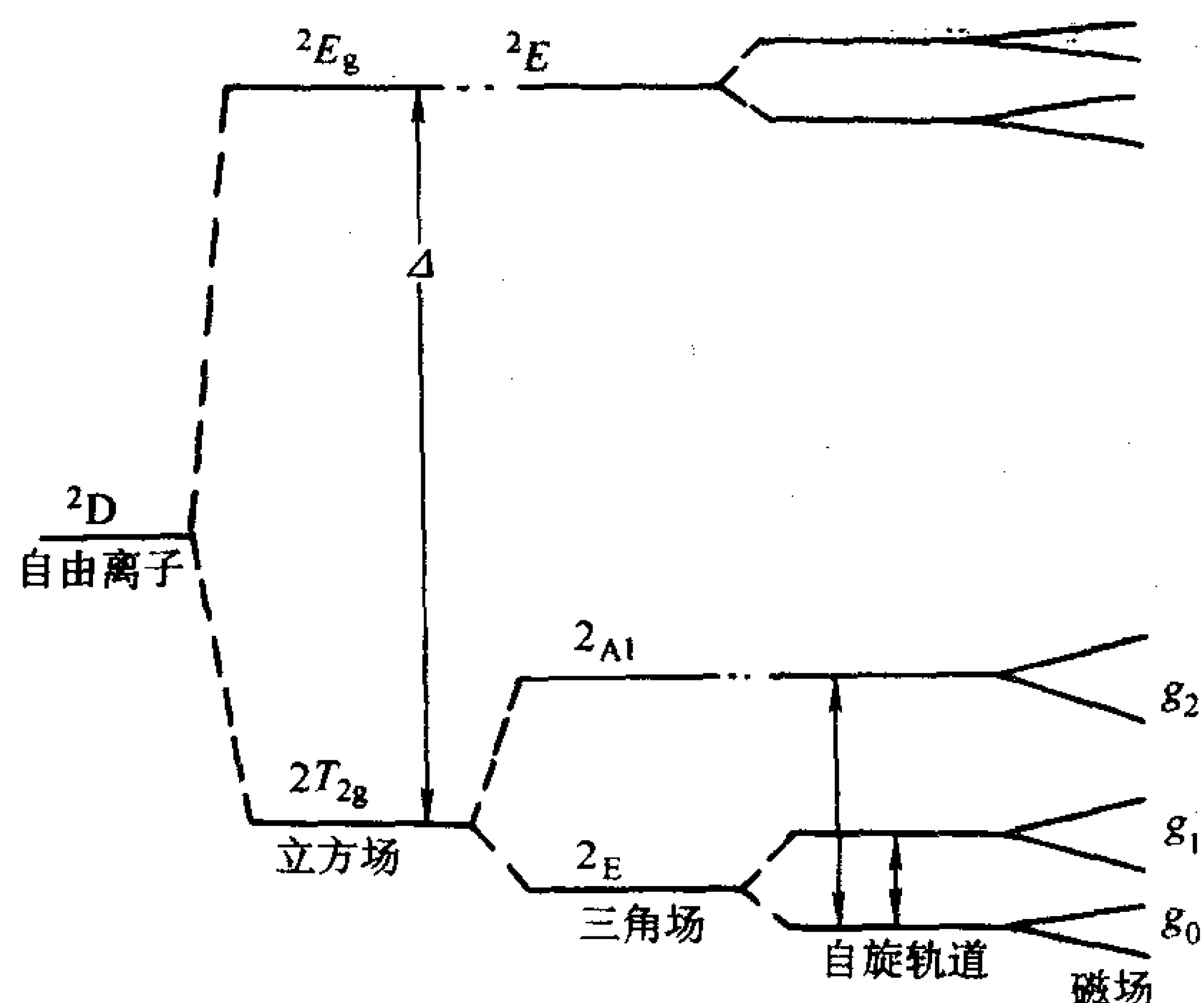


图 6.10-9　Ti^{3+} 在 α-Al_2O_3 晶格中的能级

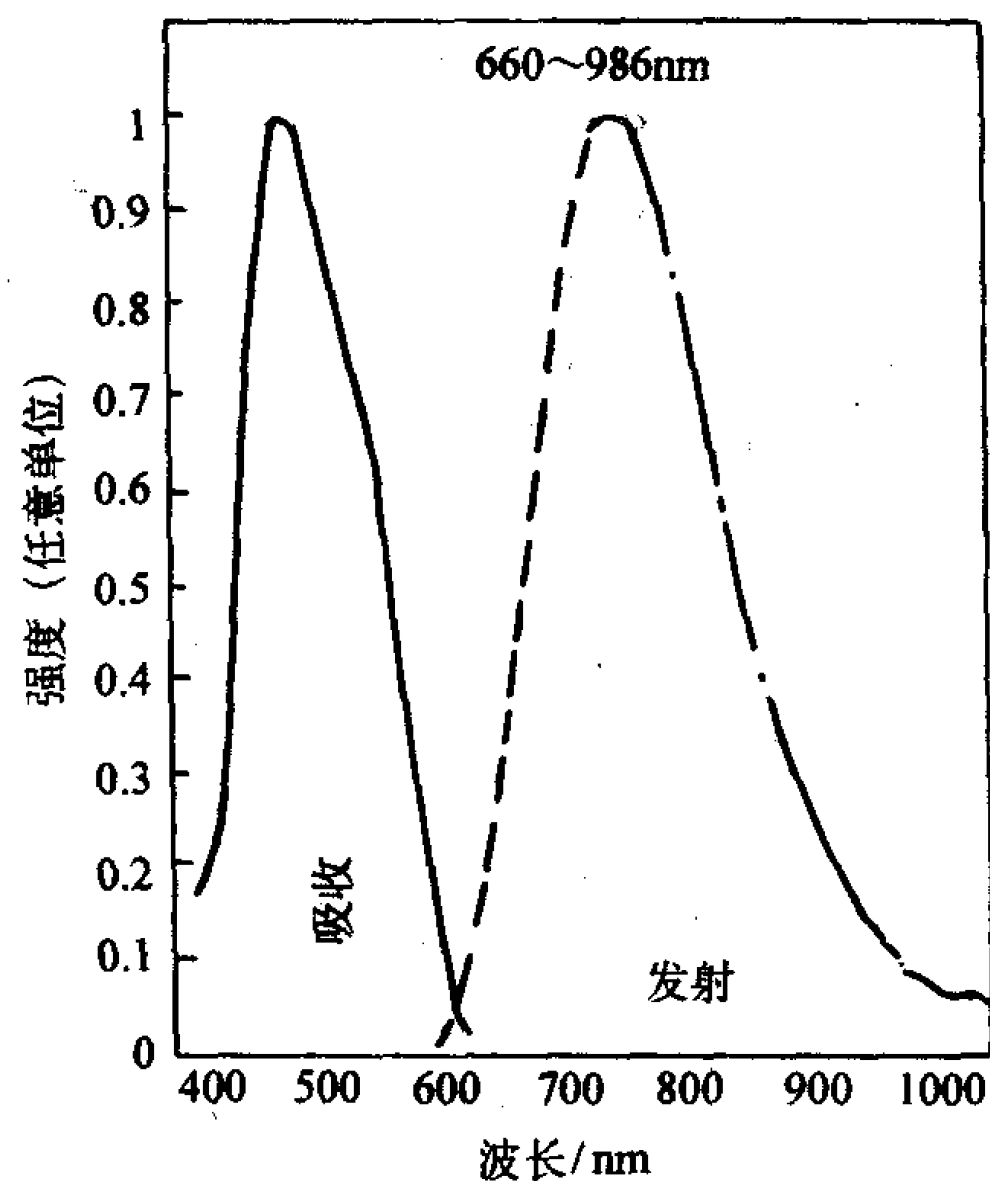


图 6.10-10　Al_2O_3：Ti^{3+} 晶体的吸收和发射谱

Al_2O_3：Ti^{3+} 晶体除了已在性能稳定，调谐范围最宽的全固态可调谐激光器中得到应用外，还因 Al_2O_3：Ti^{3+} 具有最宽的增益带宽（400 nm），使其能成为超快强激光器中的工作物质，在惯性压缩核聚变驱动器中得到重要的应用。

表 6.10-2 Al_2O_3：Ti^{3+} 晶体的基本特性

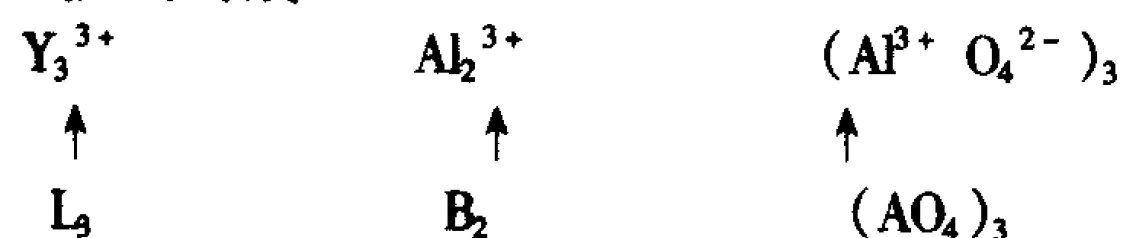
性能	指标
分子式	Ti：Al_2O_3
空间群	R3c－D^6_{3d}
晶系	六方
光性	单轴
熔点/℃	2 050
硬度（Mohn）	9
密度/$g \cdot cm^{-3}$	3.98
比热容/J·$(g \cdot K)^{-1}$	0.752 4
热导率/W·$(cm \cdot K)^{-1}$	0.33～0.35
折射率	1.76
吸收截面/10^{-20} cm^2	9.3
发射截面/10^{-20} cm^2	10～20
荧光寿命/μs	3.2
激光波长/nm	660～1 200
生长方法	引上法，温度梯度法

5 YAG 系列晶体为基质的激光晶体

5.1 掺稀土离子石榴石晶体

天然石榴石矿是一些二价或三价金属离子的硅酸盐，其化学成分可用通式 $R_3^{2+}R_2^{3+}(SiO_4)_3$ 来表示，其中 R^{2+} 可以是 Ca^{2+}，Mg^{2+}，Mn^{2+}，Fe^{2+}，R^{3+} 可以是 Al^{3+}，Fe^{3+}，Cr^{3+}。当 Y^{3+} 和 Al^{3+} 完全取代 R^{2+}、R^{3+} 和 Si^{4+} 后，便成化学式为 $Y_3Al_5O_{12}$ 的钇铝石榴石，简称 YAG。其实 $Y_3Al_5O_{12}$ 是 Y_2O_3-Al_2O_3 二元系统中 Y_2O_3 与 Al_2O_3 的摩尔比为 3:5 的一致熔融的化合物，熔点约为 1 920℃。

钇铝石榴石，化学式为 $Y_3Al_5O_{12}$，简式为 YAG。属立方晶系，空间群为 O_h^{10}—I_a3d，其晶格常数为 1.200 2 nm。它的分子式又可写成



其中，L，A，B 分别代表了三种格位，在单位晶胞中有 8 个 $Y_3Al_5O_{12}$ 分子，一共有 24 个 Y^{3+}，40 个 Al^{3+} 和 96 个 O^{2-} 离子。图 6.10-11 为 $Y_3Al_5O_{12}$ 晶体单胞的八分之一的结构，其中每个 Y^{3+} 各处于由 8 个氧离子配位的十二面体 L 格位，在 40 个 Al^{3+} 中，16 个 Al^{3+} 处于由 6 个氧离子配位的八面体 B 格位，另外 24 个 Al^{3+} 处于由 4 个 O^{2-} 离子配位的四面体 A 格位。八面体的 Al^{3+} 形成体心立方结构，四面体的 Al^{3+} 和十二面体的 Y^{3+} 处于立方体的面等分线上。八面体和四面体都是畸变的。

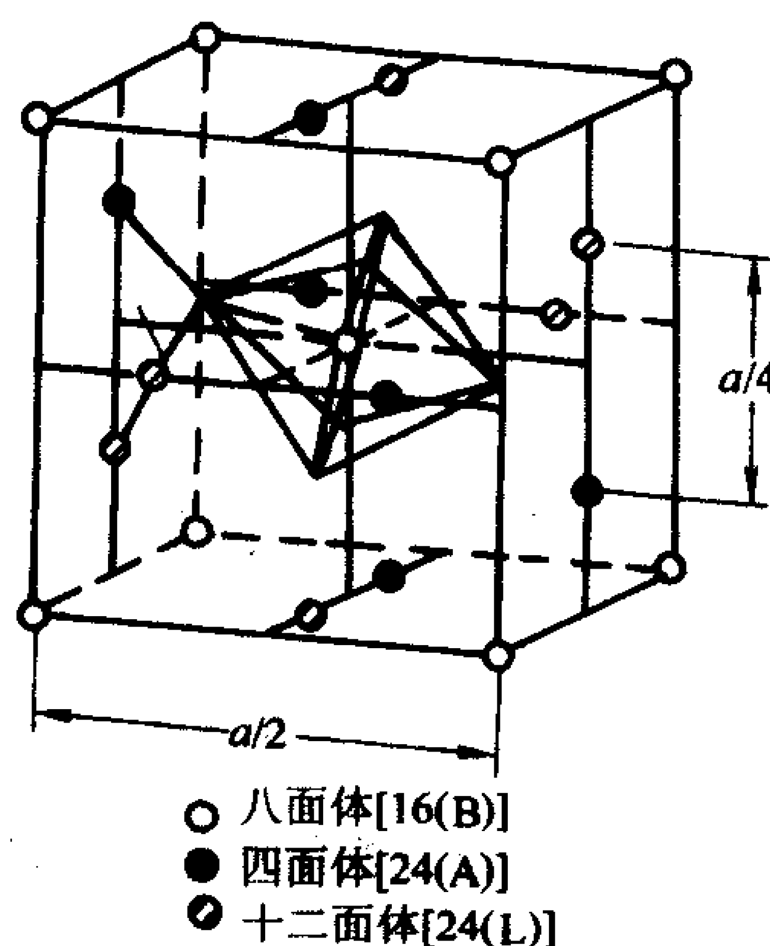


图 6.10-11 $Y_3Al_5O_{12}$ 晶体单胞的八分之一结构

$Y_3Al_5O_{12}$ 晶体中 Y—O 键的长度为 0.245 nm，而 Y^{3+} 的离子半径为 0.110 nm，与一些稀土离子的离子半径（Nd^{3+}：0.109 nm，Ho^{3+}：0.102 nm，Er^{3+}：0.100 nm，Tm^{3+}：0.099 nm，Yb^{3+}：0.98Å）相比较，表明在十二面体格位可掺入不同量的这些稀土离子，成为一些有实际应用价值的激光工作物质。而且还可以在八面体格位接受作为敏化离子的三价过渡金属离子 Cr^{3+}、V^{3+}、Mn^{3+} 和 Fe^{3+}。

表 6.10-3 列出了钇铝石榴石的物理化学性质。要作为一个激光物质需要有优良的力学性能、热性能和光学性能，从表中所列数据可知 YAG 是一个综合性能都较为优良的一个激光基质材料。表 6.10-4 是 YAG 的光弹性系数，表 6.10-5 是 0.4～4.0 μm 范围内的折射率。这些数据在研究掺稀土钇铝石榴石晶体激光器大功率输出时的热透镜效应和双折射性时常要用到。表 6.10-6 是钇铝石榴石的热性能。

表 6.10-3 钇铝石榴石晶体的物理化学性质

名称	数值	含 Nd 量（摩尔分数）/%
组成	$Y_3Al_5O_{12}$	
分子量	593.7	
晶体结构	立方，I_a3d 空间群，a_0 = 1.200 2 nm	
硬度(莫氏)	8～8.5	
熔点	1 950℃，3 540℉	
密度	4.55 g/cm^3	
热导率	0.14 $W \cdot cm^{-1} \cdot K^{-1}$	0.725
比热容	371.2 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	0.725
热扩散	0.050 $cm^2 \cdot s^{-1}$	0.725
热胀系数	$6.9 \times 10^{-6} K^{-1}$	0.725
折射率（n）	1.823	0.725
dn/dT	$7.3 \times 10^{-6} K^{-1}$	0.725
介质常数	ε_0 = 11.7，ε_∞ = 3.65	0.725
色泽	纯时无色，掺钕时粉紫色	
光学均匀性	一根 φ9.5 mm×76.2 mm 的棒在 He－Ne 激光器的吐曼－格林干涉仪中可观察到产生一根条纹	0.9
光吸收	0.2%（每厘米长）	约 1
化学性质	不溶于 H_2SO_4，HCl，HNO_3，HF；溶于 H_3PO_4 > 250℃，PbO－PbF_2 > 55°时共熔	

表 6.10-4 钇铝石榴石（a）弹性和（b）光弹性常数

（1）500 MHz 时钇铝石榴石的弹性

纵波速度	v_o [001]	8.563×10^5 cm/s
切向波速度	v_s [001]	5.029×10^5 cm/s
纵波速度	v_o [110]	8.602×10^5 cm/s
切向波速度	v_s [110]	5.027×10^5 cm/s
弹性劲度系数		
C_{11}		33.32×10^{10} Pa
C_{12}		11.07×10^{10} Pa
C_{14}		11.50×10^{10} Pa
各向同性 = $2C_{14}/(C_{11}-C_{12})$		1.03
500 MHz 时的声 Q 值		1×10^5
体积弹性模量 = $\frac{C_{11}+2C_{12}}{3}$		18.5×10^{10} Pa

续表 6.10-4

(2) 光弹性常数				
材料	波长/μm	P_{11}	P_{12}	P_{44}
钇铝石榴石	0.63	-0.029	0.009 1	+0.061 5
熔石英	0.63	+0.121	+0.270	-0.075
$LiNbO_3$	0.63	0.036	0.072	
α-Al_2O_3	0.63	~0.20	~0.08	0.085
ADP	0.63	0.302	0.246	

表 6.10-5 钇铝石榴石在 0.4~4.0 μm 范围内的折射率

波长/μm	折射率 n (25℃)	波长/μm	折射率 n (25℃)	波长/μm	折射率 n (25℃)
0.4	1.865 0	1.1	1.817 0	2.6	1.793 5
0.45	1.853 2	1.2	1.815 2	2.8	1.789 6
0.5	1.845 0	1.4	1.812 1	3.0	1.785 5
0.6	1.834 7	1.6	1.809 3	3.2	1.781 0
0.7	1.828 5	1.8	1.806 5	8.4	1.776 4
0.8	1.824 5	2.0	1.803 5	3.6	1.771 3
0.9	1.822 2	2.2	1.800 4	3.8	1.765 9
1.0	1.819 7	2.4	1.797 0	4.0	1.760 2

表 6.10-6 钇铝石榴石的热性能

温度/K	热导率/W·cm⁻¹·K⁻¹	比热容/J·mol⁻¹·K⁻¹	热扩散/cm²·s⁻¹	热胀系数/10⁻⁶K⁻¹
100	0.58	81.1	0.92	4.25
200	0.21	270.4	0.10	5.8
300	0.13	371.2	0.046	7.5

以 $Y_3Al_5O_{12}$ 晶体为基质的一些有实际应用价值的激光晶体。

(1) 掺钕石榴石晶体 (YAG: Nd^{3+})

YAG: Nd^{3+} 晶体的激光跃迁属于四能级系统。图 6.10-12 为 Nd^{3+} 在 YAG 晶体中的能级图。图中 $^2K_{3/2}+^4G_{7/2}+^4G_{9/2}$, $^4G_{5/2}+^2G_{7/2}$, $^4F_{3/2}+^4S_{3/2}$, $^4F_{5/2}+^2H_{9/2}$ 和 $^4F_{3/2}$ 能态相对于基态 $^4I_{9/2}$ 称为激发态，在这些激发态中处于 $^4F_{3/2}$ 能态的 Nd^{3+} 的寿命稍长，故 $^4F_{3/2}$ 能态又称为亚稳态。处于基态的 Nd^{3+} 受到 0.53 μm，0.58 μm，0.76 μm，0.82 μm 和 0.88 μm 等波长的光源辐照后，吸收这些光能跃迁到上述各激发态。图 6.10-13 为 YAG: Nd^{3+} 晶体从紫外到近红外波段的吸收光谱。一部分处于上述各激发态的 Nd^{3+}，经过无辐射跃迁，以热能形式释放出一部分能量到基质后处于亚稳态 $^4F_{3/2}$，而 $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{13/2}$ 都可能成为激发态跃迁的终态。在实现 $^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{9/2}$, $^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{11/2}$ 和 $^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{13/2}$ 能态间的跃迁时，产生波长分别为 0.946 μm，1.064 μm 和 1.318 μm 的荧光，然后经无辐射跃迁回到基态 $^4I_{9/2}$。实现粒子数反转所产生的辐射经振荡，放大后就产生了上述诸波长的激光输出。图 6.10-14 为 YAG: Nd^{3+} 在 1.06 μm 区域，在 77 K 和 300 K 时的荧光光谱以及相应的能级跃迁。图 6.10-15 为 YAG: Nd^{3+} 在 0.86 μm 到 0.96 μm 区域，室温时的荧光光谱。表 6.10-7 为 YAG: Nd^{3+} 晶体三个主要激光波长的荧光光谱的性能。

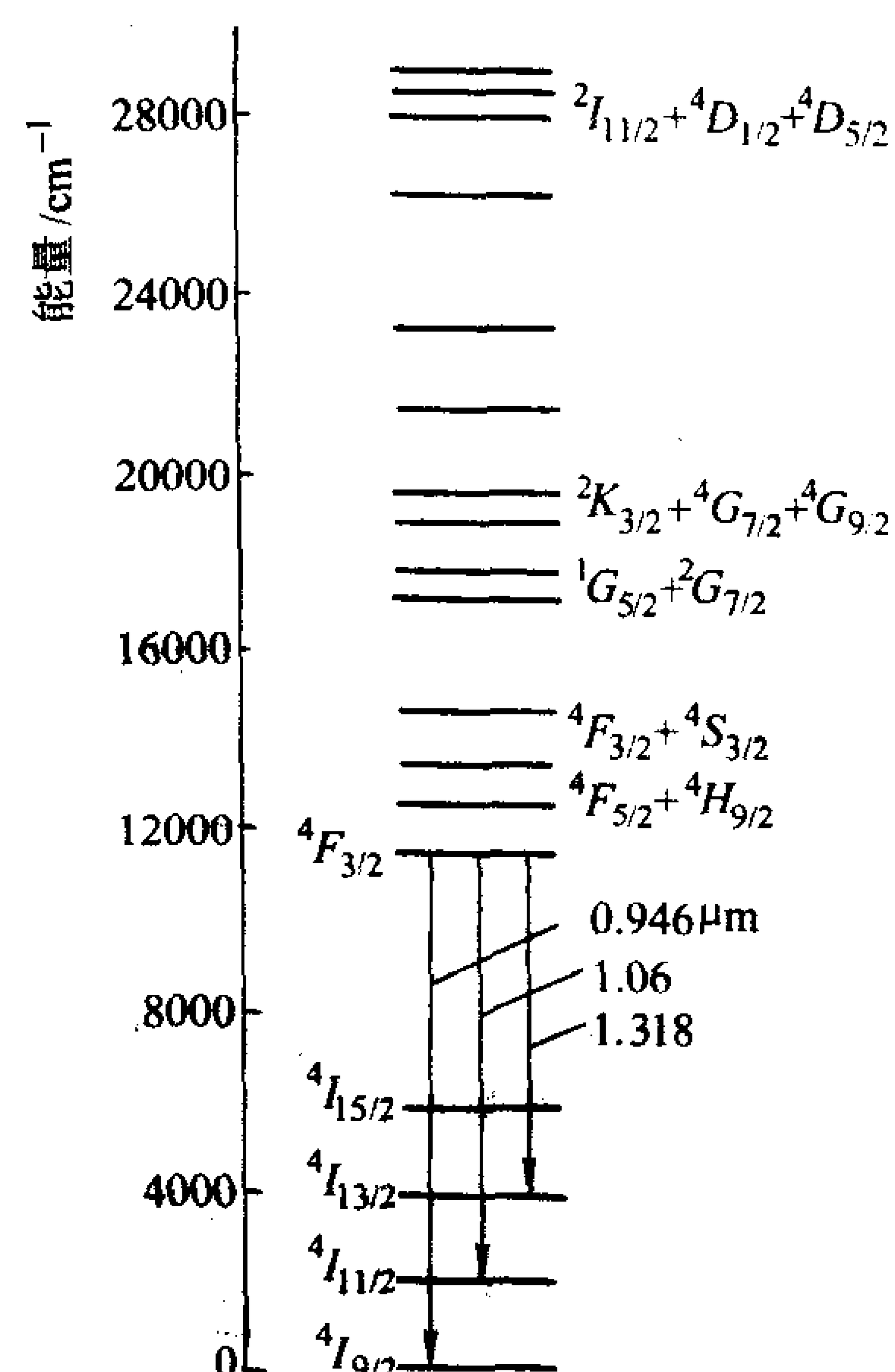


图 6.10-12 Nd^{3+} 在 YAG 晶体中的能级结构

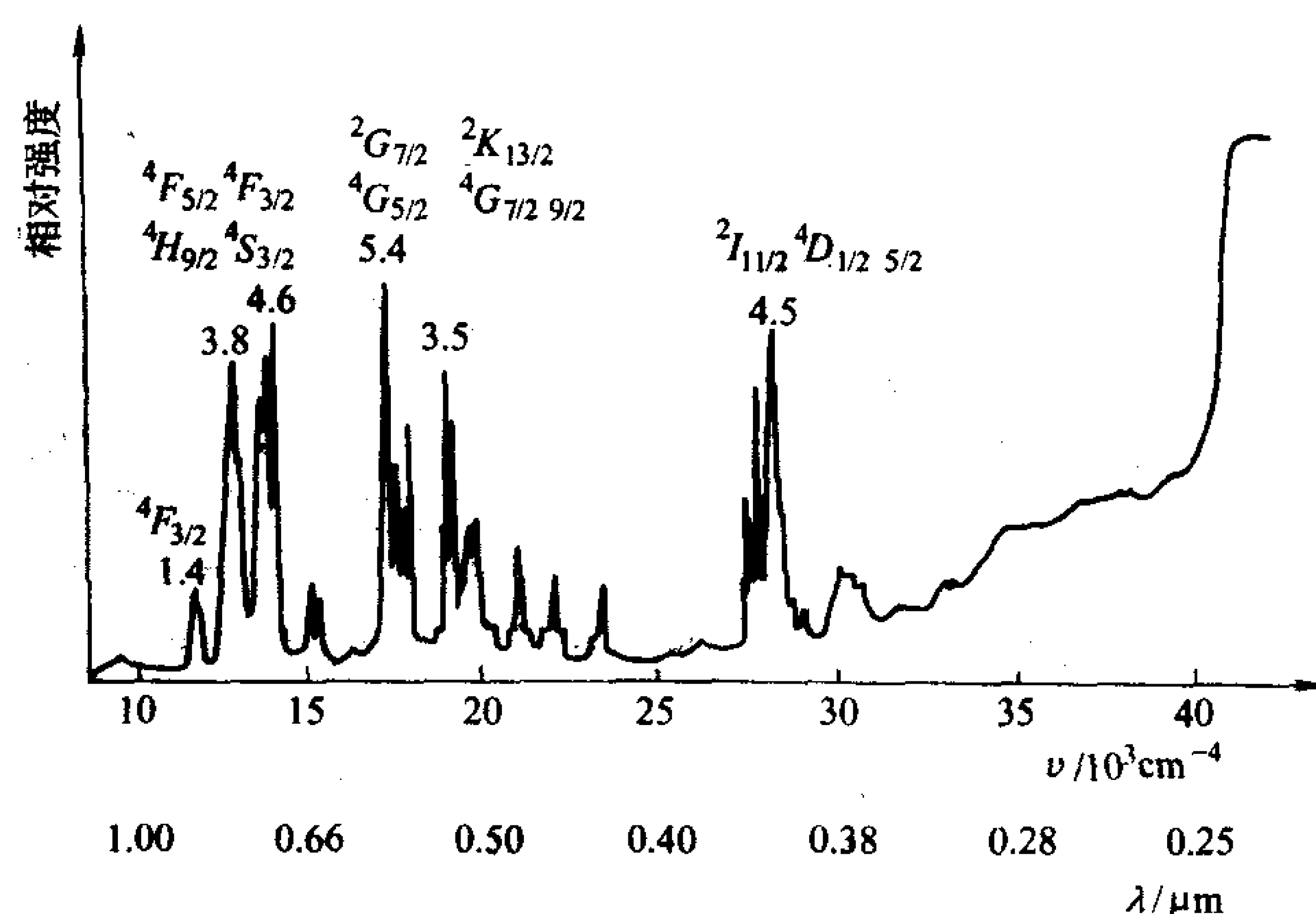


图 6.10-13 YAG: Nd^{3+} 晶体紫外到近红外波段的吸收光谱

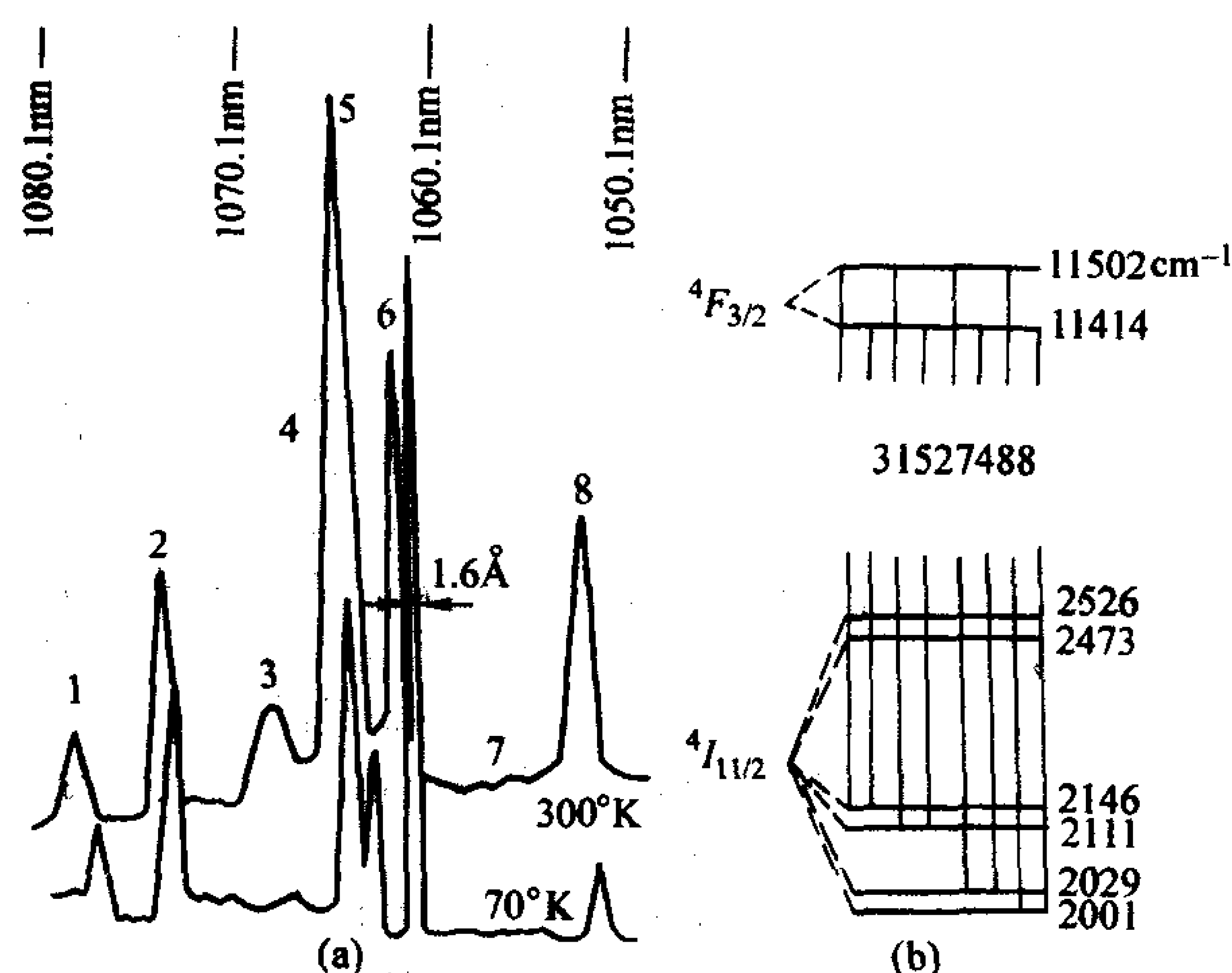


图 6.10-14 YAG: Nd^{3+} 晶体在 1.06 μm 波段范围内的荧光光谱及相应的能级跃迁

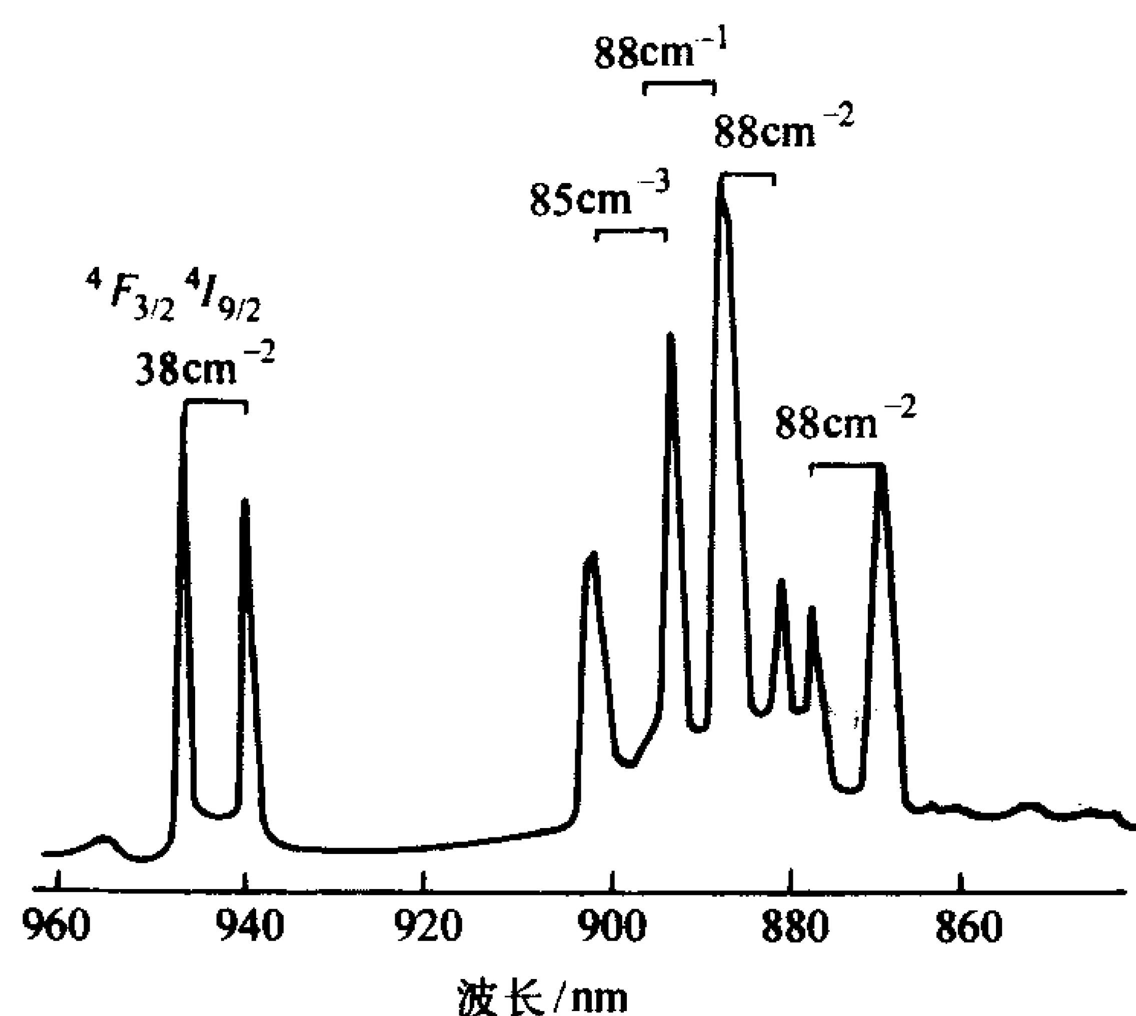


图 6.10-15 室温 YAG：Nd^{3+} 晶体 8600～9600Å 波段范围的荧光光谱

表 6.10-7 YAG：Nd^{3+} 晶体三个主要激光波长的荧光光谱的性能

波长/μm	荧光性能			
	荧光寿命/μs	跃迁截面/cm^2	荧光分支比	终态离基态的波数/cm^{-1}
0.946		5.8×10^{-20}	0.25	848
1.06	200	8.8×10^{-10}	0.60	2 000
1.318	240		0.15	3 900

YAG：Nd^{3+} 晶体通常用引上法技术生长，早期还采用助熔剂法，根据需要还可以用温梯法技术生长，随着计算机全自动或半自动控温设备的引入，使获得大尺寸高质量的 YAG：Nd^{3+} 晶体成为可能。因此，YAG：Nd^{3+} 晶体是固体激光中高功率连续或高重复率频率激光的主要的工作物质。输出功率超过 1 kW 的连续和准连续的 YAG：Nd^{3+} 激光器在工业上也已得到应用。YAG：Nd^{3+} 激光器已成为应用最广泛的固体激光系统。

（2）掺钬（Ho）系列钇铝石榴石晶体（YAG：Ho^{3+}，YAG：Tm^{3+}，YAG：Ho^{3+}.Tm^{3+} 和 YAG：Er^{3+}）

在早期筛选激光材料中掺钬钨酸钙晶体（$CaWO_4$：Ho^{3+}）是最早实现 2 μm 波段激光输出的材料。2 μm 波段激光在相干雷达、遥控传感和医疗领域中有重要的应用价值。所以在激光晶体中专门有一类称为掺钬晶体，它实际上包括了能输出 2 μm 波段激光的晶体，它们是掺钬（Ho）、掺铥（Tm）和掺铒（Er）的晶体。以钇铝石榴石晶体为基质的掺钬晶体是指 YAG：Ho^{3+}，YAG：Tm^{3+}，YAG：Ho^{3+}，Tm^{3+} 和 YAG：Er^{3+} 晶体。

YAG：Ho^{3+} 晶体　图 6.10-16 是 Ho^{3+} 离子的电子能级图。其主要的受激跃迁是亚稳态 $^5I_7$ 向基态 $^5I_8$ 的分裂能级（518 cm^{-1}）的跃迁，是准三能级激光系统。输出的激光波长为 2.094 μm。Ho^{3+} 在可见光区的吸收是窄带吸收，无法充分利用光泵（氙灯或钨灯）在可见光范围宽带发射的特性。因此，早期 YAG：Ho^{3+} 激光器要求在低温（77 K）下运转，是高阈值和低效率的。此外，从 Ho^{3+} 能级结构分析，Ho^{3+} 缺少与常用大功率激光二极管输出波长相匹配的吸收带，使 YAG：Ho^{3+} 激光的实际应用存在困难。

然而，Ho^{3+} 离子有自己的特点：①Ho^{3+} 的受激发射截面是 Tm^{3+} 离子的 5 倍（$9\times10^{-21}\ cm^2/2\times10^{-21}\ cm^2$），是 Nd^{3+} 离子的 20 倍。荧光寿命长（8 ms），有利于储能，并可实现高效的 Q 开关运转；②在短脉冲运转时要比 Tm^{3+} 离子不易引起材料的破坏；③Ho^{3+} 离子输出的激光波长2.09 μm的大气透过特性比 Tm^{3+} 离子输出的2.01 μm 更优越。所以，人们

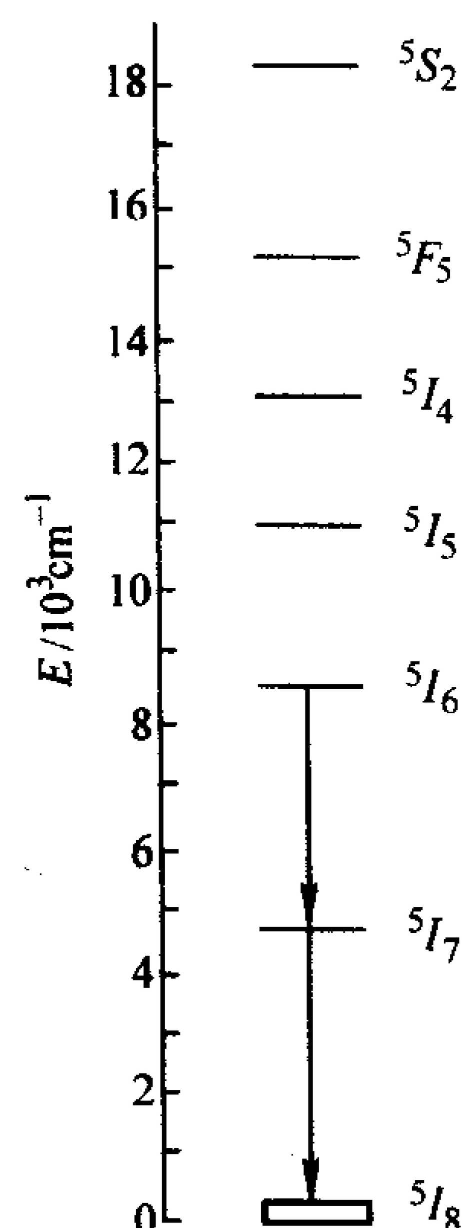


图 6.10-16 Ho^{3+} 的电子能级

对 Ho^{3+} 激光仍有较大兴趣。并希望用不同的技术途径来发展 Ho^{3+} 激光。①采用敏化技术来提高转换效率和实现室温运转。如光泵室温运转的 YAG：Cr^{3+}，Ho^{3+} 和 YAG：Cr^{3+}，Ho^{3+}，Tm^{3+} 激光器以及用激光二极管泵浦的室温运转的 YAG：Tm^{3+}，Ho^{3+} 和 YLF：Tm^{3+}，Ho^{3+} 激光器等，使一般所说的 Ho^{3+} 激光就是指含有敏化离子的 Ho^{3+} 激光。②采用 1.9 μm 波长的激光直接泵浦 Ho^{3+} 实现 $^5I_8\to{}^5I_7$ 的吸收跃迁，并实现 $^5I_7\to{}^5I_8$ 的受激发射跃迁。这种直接泵浦与 Tm，Ho 敏化系统相比较量子缺陷低，不用敏化离子，减少了上转换损耗，提高 2 μm 波段短脉冲激光的效率和降低了增益对温度的灵敏度。这些优点的综合效应可使 Ho^{3+} 2 μm 波段激光实现高功率和大能量输出。

YAG：Tm^{3+} 和 YAG：Tm^{3+}，Ho^{3+} 晶体　早期用氙灯和钨灯作为泵浦源分别实现了 YAG：Tm^{3+} 晶体低温（77 K）2.01 μm的脉冲和连续激光的输出，Tm^{3+} 是实现 2 μm 波段激光输出的另一个稀土离子。但其受激发射截面是 Ho^{3+} 的1/5，又要在低温下运转，使人们对它是否能实现高效 2 μm 波段激光输出存有疑虑，并没有很看重它的发展前景。但是 Tm^{3+} 量子效率接近 2 的发光过程被认为可用来抵消发射截面较小的不利和可有效地实现向 Ho^{3+} 的能量转移。图 6.10-17 为 YAG：Tm^{3+} 的吸收光谱。图 6.10-18 为 Tm，Ho 在 YAG 和 YLF 基质晶体中的能级图。由吸收光谱可知 YAG：Tm^{3+} 在可见和近红外光谱区的吸收都是窄带吸收，以682 nm和 785 nm 二吸收带最强，它们分别对应于从基态 $^3H_6$ 到激发态 $^3F_3$ 和 $^3H_4$ 的吸收跃迁。处于 $^3F_3$ 能态的 Tm^{3+} 可经无辐射跃迁弛豫到 $^3H_4$ 能态。$^3F_4$ 是亚稳态，是产生 Tm 激光的上能级。造成 $^3F_4$ 能态 Tm^{3+} 粒子数反转是通过① $^3H_4$ 能态 Tm^{3+} 自猝灭过程弛豫到 $^3F_4$ 能态；②上述自猝灭过程发射的光子把

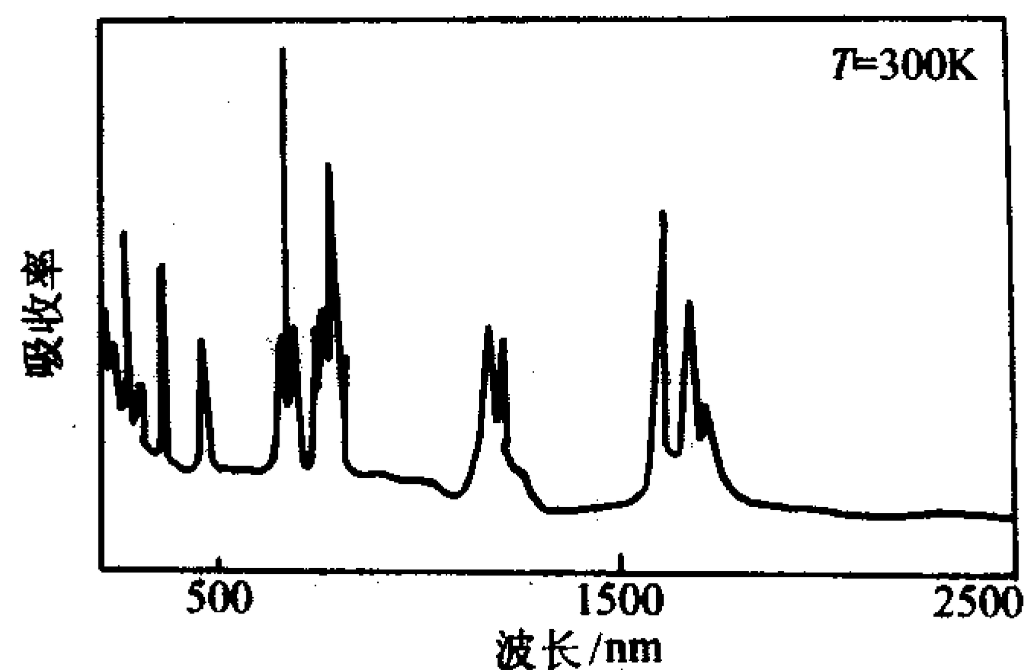


图 6.10-17 YAG：Tm^{3+} 晶体的吸收光谱

处于基态的Tm^{3+}交叉弛豫到$^3F_4$能态。这二点形成了Tm^{3+}特有的量子效率接近2的发光过程，称为"two forone"过程，这一过程非常依赖于Tm^{3+}的浓度。当实现$^3F_4$能态粒子数反转时，受激跃迁发射范围为1.87～2.19 μm的可调谐激光。Tm^{3+}激光的终态能级是基态的分裂能级（588 cm^{-1}），离基态很近，是准三能级系统。所以，早期光泵YAG：Tm^{3+}激光只能在低温运转，阈值高且效率低。

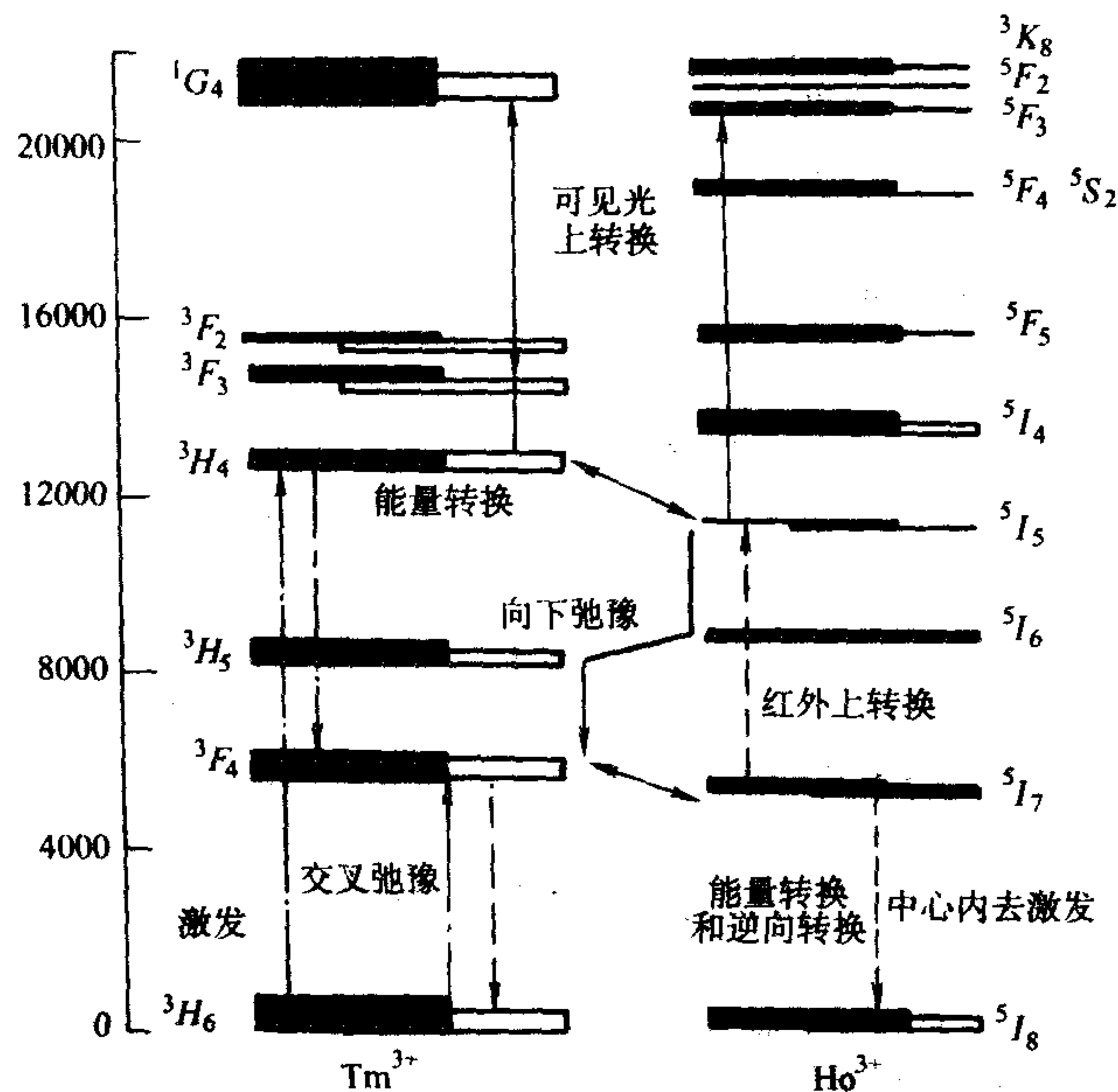


图6.10-18 Tm，Ho在YAG（■）和YLF（□）晶体基质中的能级

由于可调谐激光器和大功率激光二极管在20世纪90年代的进展以及Tm^{3+}在785 nm处的强烈吸收的特点，选择与此吸收相匹配的可调谐激光（Al_2O_3：Ti^{3+}激光）和激光二极管（InAlGaAs）作为泵浦源的YAG：Tm^{3+}激光得到了室温高效和大功率的输出。用大功率激光二极管作为泵浦源将是YAG：Tm^{3+}激光器发展的主要方向。在发展这种器件时，Tm^{3+}浓度及Tm^{3+}的能级结构中会引起的上转换损耗（$^3H_4\rightarrow{}^1G_4$跃迁）会对器件的斜率效率，阈值产生影响：浓度为YAG：Tm［12%（原子）］晶体的斜率效率是YAG：Tm（3at%）的一半，阈值略有增加；器件的增益系数≥3%cm^{-1}时，就要考虑上转换损耗的影响。由于YAG：Tm^{3+}激光系统是准三能级系统，器件运转时的温度会对器件的斜率效率和阈值产生影响，室温的阈值是－10℃的二倍，斜率效率是其的一半。

人们最先是从Ho^{3+}得到2 μm波段激光，然而由于Ho^{3+}能级结构上的特点使其缺乏与之相匹配的泵浦源，而Tm^{3+}对785 nm波长的强烈吸收以及可对Ho^{3+}实现能量转移等特性，使得对Ho^{3+}激光的研究主要集中在对YAG：Tm^{3+}，Ho^{3+}晶体的研究。但是随着对YAG：Tm^{3+}，Ho^{3+}研究的深入，发现YAG：Tm^{3+}，Ho^{3+}晶体在受激发时存在比较严重的上转换损耗，这种上转换损耗实际上减少了Ho^{3+}的亚稳态寿命。在低重复频率Q开关时，Tm^{3+}亚稳态寿命为4 ms而Ho^{3+}只有1 ms，所以单掺的YAG：Tm^{3+}明显是有利的，而且YAG：Tm^{3+}对温度的灵敏度要小于YAG：Tm^{3+}，Ho^{3+}。因此，以激光二极管为泵浦源实现室温高平均功率运转，低阈值2 μm波段激光时应以发展YAG：Tm^{3+}激光器为主。但我们应注意到Ho^{3+}激光输出波长为2.094 μm与Tm^{3+}激光输出波长为2.01 μm稍有差别，如果在实际应用中由于这一差别会受到影响时，则应采用Tm^{3+}敏化Ho^{3+}的技术，但应选择上转换损耗小的材料为基质（声子能低的材料）如YLF晶体。

YAG：Er^{3+}晶体　YAG：Er^{3+}晶体中Er^{3+}作为激活离子掺入YAG晶格氧十二面体中的Y^{3+}格位。Er^{3+}的离子半径为1.00Å，Y^{3+}的离子半径为1.10Å。所以Er^{3+}取代Y^{3+}并不会引起YAG晶格的畸变，甚至可以100%的取代而成$Er_3Al_5O_{12}$，称为铒铝石榴石。图6.10-19为YAG：Er^{3+}中Er^{3+}的能级简图。其中$^4I_{11/2}\rightarrow{}^4I_{13/2}$的受激跃迁产生2.94 μm的激光。由于$^4I_{11/2}$能态的寿命仅为100 μs，比$^4I_{13/2}$能态的寿命（2 ms）短很多，这使达到粒子数反转的过程稍为复杂，一般不能作CW运转，只能以一定重复率的脉冲方式运转。$^4I_{13/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$受激跃迁产生波长为1.64 μm的激光。2.94 μm激光被水分子强烈吸收，在生物和医学上有很重要的应用背景。1.64 μm和1.77 μm激光是人眼安全的激光，在通讯、测距等方面有重要的应用。

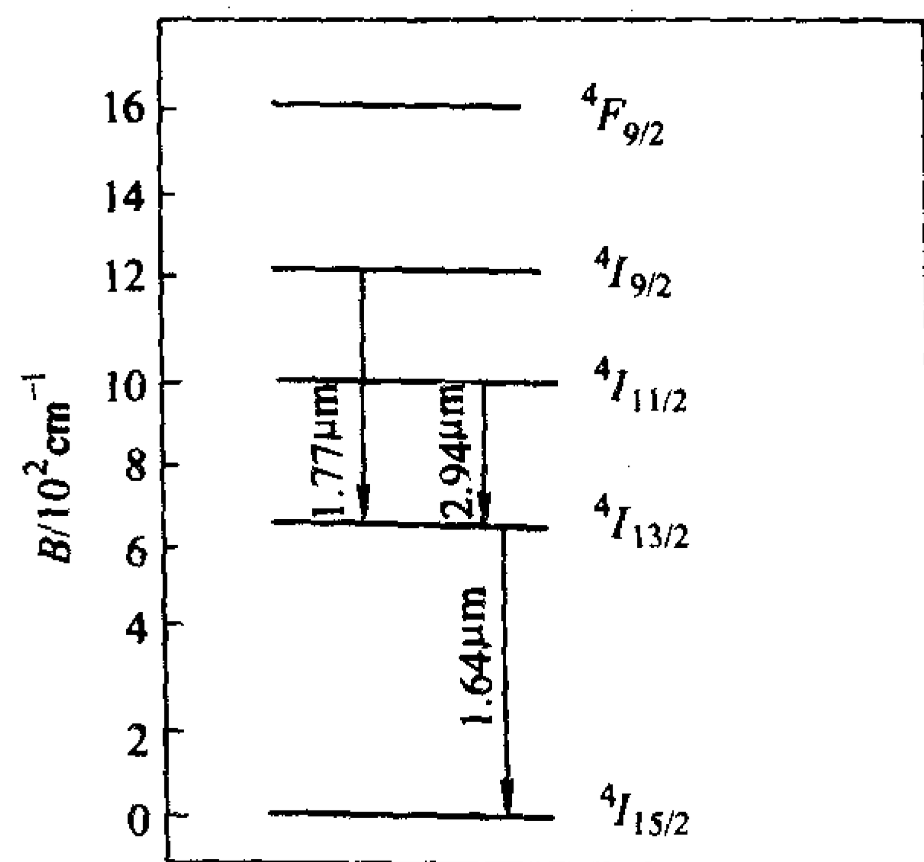


图6.10-19 YAG：Er^{3+}晶体中Er^{3+}的能级结构

在YAG：Er^{3+}晶体的吸收光谱中，$^4I_{15/2}\rightarrow{}^4I_{9/2}$的吸收跃迁的谱线很窄，且吸收系数很小，用800 nm激光二极管作为泵浦源效率低。因此，通常YAG：Er^{3+}激光器是用氙灯或钛宝石激光器作为泵浦源。

由于Er^{3+}可以以任意比例掺入YAG晶体，因此Er^{3+}的掺入浓度会对YAG：Er^{3+}的激光性能产生一定的影响。当Er^{3+}浓度为50%时，YAG：Er^{3+}晶体容易实现$^4I_{11/2}\rightarrow{}^4I_{13/2}$的受激跃迁，输出2.94 μm的激光，而浓度低时容易实现$^4I_{13/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$的受激跃迁，输出1.64 μm激光。

5.2 掺稀土铝酸钇晶体

铝酸钇晶体（$YAlO_3$，YAP）是Y_2O_3-Al_2O_3二元系统中Y_2O_3和Al_2O_3的分子比为1∶1的一个化合物，熔点约为1 875℃，具有畸变的钙钛矿结构，属正交晶系，空间群为D_{2h}^{16}－Pnma。图6.10-20为$YAlO_3$晶体的结构，其a、b、c轴互相垂直，晶格常数为a＝0.533 0（2）nm，b＝0.737 5（2）nm，c＝0.518 0（2）nm。单位晶胞中有四个$YAlO_3$分子，每个$YAlO_3$

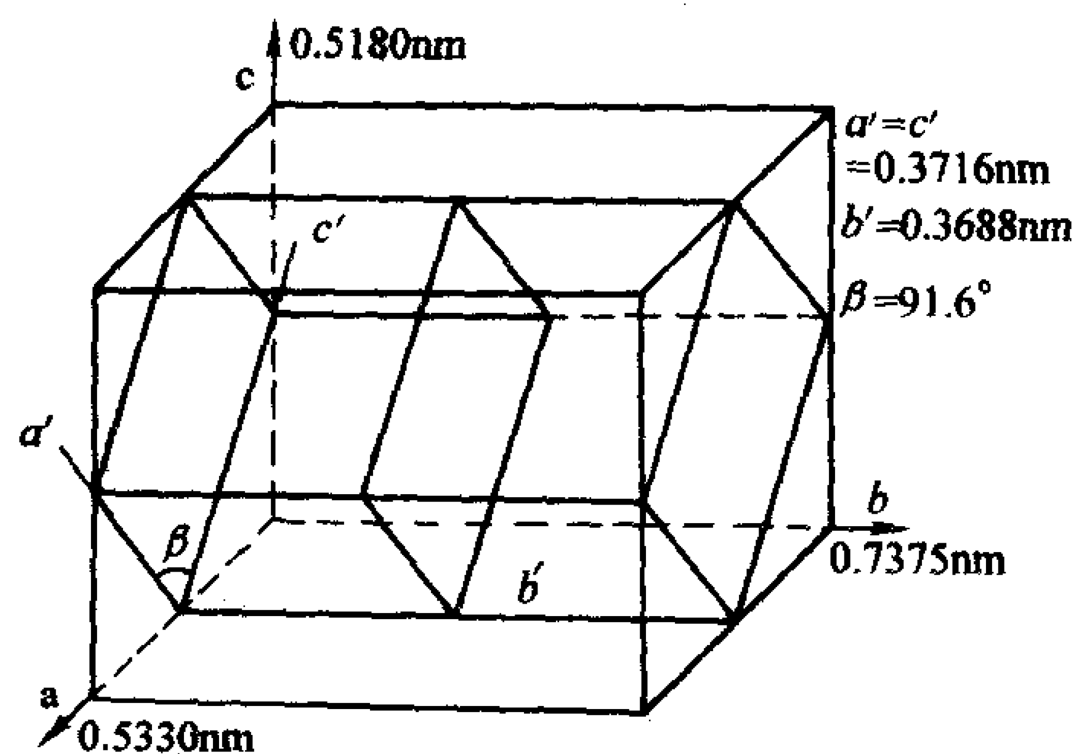


图6.10-20 $YAlO_3$晶体的单胞结构

分子占有一个属单斜晶系畸变形钙钛矿结构的赝单胞，故在$YAlO_3$单位晶胞中有四个单斜赝单胞，其赝单胞的单胞常数分别为$a'=c'=0.3716$ nm，$b'=0.3685$ nm，$\beta=91.6°$。单胞中的原子位置见下表。$YAlO_3$晶体中Y—O键长为0.262 nm，较之YAG晶体中Y—O键（0.245 nm）长，因此，$YAlO_3$晶体的晶格中有较大的十二面体格位，很适宜于稀土离子的掺入，特别是较大的稀土离子（如Nd^{3+}）的掺入，Nd^{3+}在$YAlO_3$晶体中的分凝系数近于理想（约0.8）。

含正交单胞与单斜赝单胞中原子位置示意见表6.9-8。

表6.10-8 $YALO_3$晶胞中的原子位置

原子	Y^{3+}	Al^{3+}	O_I^{2-}	O_{II}^{2-}	
位置	4c	4b	4c	8d	
x	0.0526 (2)	0	0.475 (2)	0.293 (2)	
y	1/4	0	1/4	0.044 (2)	Pnma
z	0.9896 (2)	1/2	0.086 (2)	0.703 (2)	

$YAlO_3$晶体是负光性的双轴晶，两光轴在ac平面上，互成70°角，锐角等分线是c轴。表6.10-9为$YAlO_3$晶体的物理化学性质，由于$YAlO_3$晶体的热胀系数的各向异性，使晶体生长后极易开裂，畸变形钙钛矿结构的孪晶习性特别容易在c轴取向的晶体中发生。晶体的开裂和孪晶习性都可以通过调整晶体生长的参数得到克服。

表6.10-9 $YAlO_3$晶体的物理化学性质

对称性	正交晶系（斜方晶系）
空间群	$D_{2h}^{16}-P_{bnm}$
晶格常数	$a_0=0.5179$ nm，0.5329 nm，$c_0=0.7370$ nm
Y—O键间距离/nm	0.262
Al—O键间距离/nm	0.184
Y—Al键间距离/nm	0.318
Y^{3+}格位对称性	C_{1h}
Al^{3+}格位对称性	C_i
Y格位/cm^3	1.97×10^{22}
物理性质	
熔点	1875℃
密度	5.35 g/cm^3
硬度（Knop）	1310
屈服强度	3.9×10^8 Pa
弹性模量	2.2×10^{11} Pa
化学反应性	无
热性质	
热导率	0.11 W/（cm·℃）
热胀系数/$10^{-6}K^{-1}$	9.5//a轴，4.3//b轴，10.8//c轴
比热容	0.418 J/（℃·g）
热扩散	0.049 cm^2/s
折射率	$n^2=1+\frac{A\lambda^2}{\lambda^2-B}$ λ单位为μm
A	B
γ 2.70892	0.021607
β 2.67792	0.012282
α 2.63468	0.011592

掺钕铝酸钇晶体（$YAlO_3$：Nd^{3+}，YAP：Nd^{3+}）是已经得到实际应用的重要的激光晶体之一。Nd^{3+}在$YAlO_3$晶体中的光谱主要由$4f^3$电子态能级间的跃迁产生。它的非偏振吸收强度随不同的结晶取向而改变，它的偏振吸收强度随不同的偏振方向而改变。图6.10-21为Nd^{3+}在$YAlO_3$晶体中的能级结构及吸收与跃迁波长。由此能级结构可知，$YAlO_3$：Nd^{3+}晶体的激光系统是四能级系统。

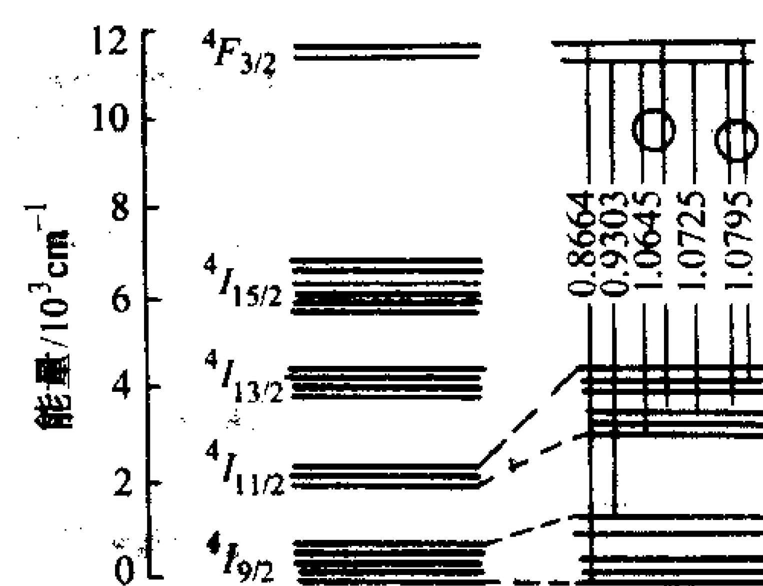


图6.10-21 YAG：Nd^{3+}晶体中Nd^{3+}的能级结构及吸收和跃迁波长

处于基态$^4I_{9/2}$及其分裂能级上Nd^{3+}受激吸收了0.866 μm和0.930 μm波长的能量跃迁到亚稳态$^4F_{3/2}$，然而处于亚稳态的Nd^{3+}受激发射跃迁至终态$^4I_{11/2}$的分裂能级时分别产生1.0795 μm，1.0725 μm和1.0645 μm三条强荧光谱线。

$YAlO_3$：Nd^{3+}晶体的荧光强度与晶体的取向，荧光的偏振取向有关。表6.10-10为室温时各输出波长不同晶轴取向的跃迁截面。对c轴$YAlO_3$：N_d^{3+}晶体而言，当偏振面平行于a轴时，1.0645 μm的荧光谱线最强，当偏振面平行于b轴时，三根荧光谱线的强度接近。对b轴$YAlO_3$：Nd^{3+}晶体而言，当偏振面平行于OA_1光轴时，1.0795 μm的荧光最强，当偏振面平行于OA_2光轴时，1.0645 μm荧光最强，其荧光半宽度为12Å，比YAG：Nd^{3+}的荧光半宽度（8Å）大，贮能亦大，所以，$YAlO_3$：Nd^{3+}晶体又被称之为中等贮能的激光晶体，荧光寿命为180 μs，当掺Nd^{3+}浓度大于1%（质量）时就可以观察到浓度猝灭引起的荧光寿命缩短，荧光强度还随温度的升高而降低。

表6.10-10 不同晶轴取向$YAlO_3$：Nd^{3+}晶体室温时输出波长的跃迁截面

波长/μm	跃迁截面/10^{-20} cm^2		
	a轴	b轴	c轴
0.9308	3.2	2.9	3.4
1.0645	16	22	25
1.0725	31	39	23
1.0795	37	44	24

属低级晶系的$YAlO_3$：Nd^{3+}晶体由于它的光学各向异性及双折射性，使它具有特殊的激光性能。

1）不同晶轴取向的晶体具有不同的激光特性。激光棒的棒轴是结晶轴b轴，偏振面平行于c轴的1.0795 μm荧光谱线的增益最大，优先于其他二根主要的荧光谱线开始振荡，适宜于实现连续波激光输出。激光棒的棒轴是结晶轴c轴，偏振面平行于a轴的1.0645 μm荧光谱线的增益最大，优先于其他二根主要的荧光光谱开始振荡，可以得到低增益和高贮能的性能，适宜于实现脉冲和Q开关运转。

2）输出偏振激光。$YAlO_3$晶体具有双折射性，$YAlO_3$：Nd^{3+}激光器不需要腔内起振器就能输出偏振激光。因此，它不具有YAG：Nd^{3+}激光器在大功率偏振激光输出时出现热

致双折射去偏振现象及由此引起的激光效率降低。

除了 YAlO$_3$：Nd^{3+} 晶体已是得到实际应用的重要的激光晶体之外，也还有一些掺稀土的铝酸钇晶体实现了激光输出，其中 YAlO$_3$：Tm^{3+} 和 YAlO$_3$：Tm^{3+}，Ho^{3+} 晶体是重要的输出 2 μm 波段激光的工作物质。

6 氟化物晶体为基质的激光晶体

6.1 掺稀土离子氟化物晶体

(1) 氟化钙晶体（CaF_2）

CaF_2 晶体结构属于立方晶系，空间群为 F_{m3m}，图 6.10-22 为 CaF_2 晶体结构，Ca^{2+} 位于立方晶胞的各个顶角及面的中心，为面心立方结构，F^- 填充在八个小立方体的中心，Ca^{2+} 的配位数为 8，形成立方配位多面体。F^- 周围有 4 个 Ca^{2+}，其配位数为 4，形成四面体结构。晶格常数为 5.462Å，晶体沿（111）面解理。表6.10-11 为 CaF_2 晶体的主要性质。

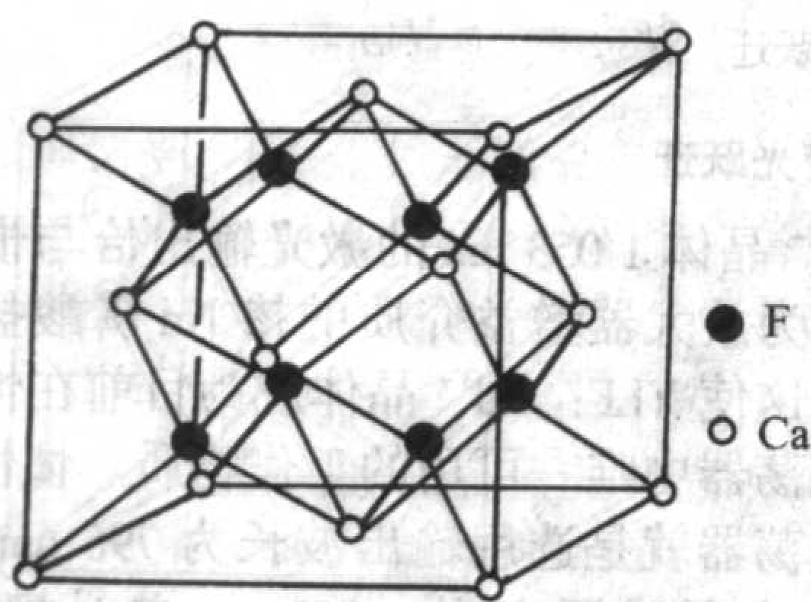


图 6.10-22 CaF_2 晶体的单胞结构

1960 年红宝石首先实现激光输出，同年掺 U^{3+} 的 CaF_2 晶体实现激光输出，与红宝石三能级激光器不同，CaF_2：U^{3+} 晶体激光器是第一个四能级激光系统的器件，在液氦温度下发射的波长接近 2.6 μm。继后，掺稀土 Sm^{2+} CaF_2 晶体实现了 0.7 μm 可见光波长的受激发射。二价钐成为第一个实现激光输出的稀土离子。从此以后，稀土离子尤其是三价稀土离子成为受激发射过程中的主要的激活剂，在激光晶体中占有重要的位置。所以掺稀土的 CaF_2 晶体在激光晶体的发展史上具有一定的历史地位。

表 6.10-11 CaF_2 晶体的主要性质

晶系	立方
空间群	$O_h^5 - F_{m3m}$
晶格常数	0.546 2 nm
熔点	1 360℃
莫氏硬度	4.0
密度	3.18 g/cm^3
透光波段	0.14 ~ 12 μm
膨胀系数	18.38×10^{-6}/℃
折射率	1.433 5

(2) 复合氟化物晶体

这是一种多组分"无序"结构氟化物固溶体，如 CaF_2-SrF_2，SrF_2-YF_3，CaF_2-SrF_2，BaF_2-LaF_3 等。这是一种混合化合物晶体，在这种化合物晶体中，一种原子 B 可以替代原子 A，并无规则地占据其格点位置，形成替代式固溶体晶体，或者原子 B 无规则地占据晶格中的填隙位置，形成填隙式固溶体晶体。所以对于整个固溶体来说具有晶格结构，但对原子 A 和 B 来说在固溶体晶体中的分布是无规则的。如图 6.10-23 所示，CaF_2-SrF_2 固溶体晶体中 Ca^{2+} 和 Sr^{2+} 分布是无规则的。因此，在这类基质中掺入稀土离子后会形成许多所处状态不同的激活中心，使这类介质的吸收光谱会出现宽而强的吸收带，大大提高了激励能的利用率。也使激活离子荧光光谱得到非均匀加宽，并使它的一些光谱特性与掺杂稀土离子的激光玻璃和无机液体非常接近。在这类晶体中有的晶体激光器具有独特的特性。例如 α-$NaCaF_6$：Nd^{3+} 激光器接近 1 000 K 还能振荡。建立无序晶体的思想亦促进了无序结构氧化物激光晶体的发展。

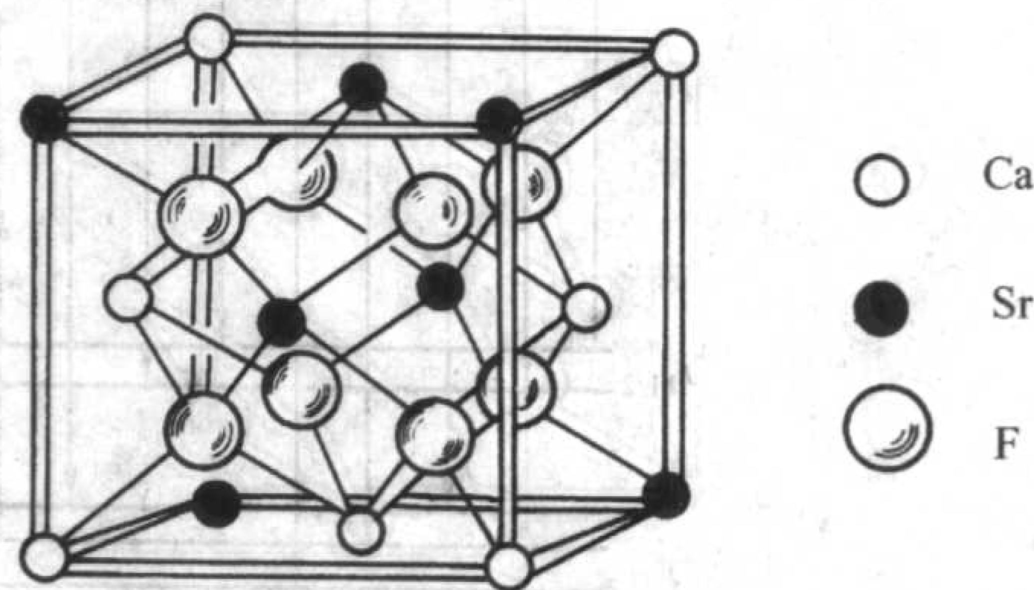


图 6.10-23 CaF_2 – SrF_2 替代式固溶体晶体结构

(3) 氟化钇锂晶体（$YLiF_4$，YLF）

在 20 世纪 60 年代探索新型激光晶体时，具有白钨矿结构的钨酸钙（$CaWO_4$）晶体被认为是可以掺入三价稀土离子的优良基质晶体。因此人们有兴趣从具有白钨矿结构的材料中寻找新的激光晶体。

$YLiF_4$ 和 $CaWO_4$ 晶体是同晶型的，具有白钨矿结构，其结构如图 6.10-24 所示，属四方晶系，空间群为 $C_{4h}^6 - I4_{1/a}$。晶格常数为 $a = 0.516\ 7$ nm，$c = 1.073\ 5$ nm。密度 3.99 g/cm^3，熔点为 830℃，莫氏硬度为 4 ~ 5，热导率为 0.06 W/（cm·K），热胀系数 a 轴为 13×10^{-6}/℃，c 轴为 8×10^{-6}/℃，折射率为 $n_o = 1.443$，$n_e = 1.463$（λ = 0.6 μm）。这种晶体经紫外线辐照不会产生损伤。

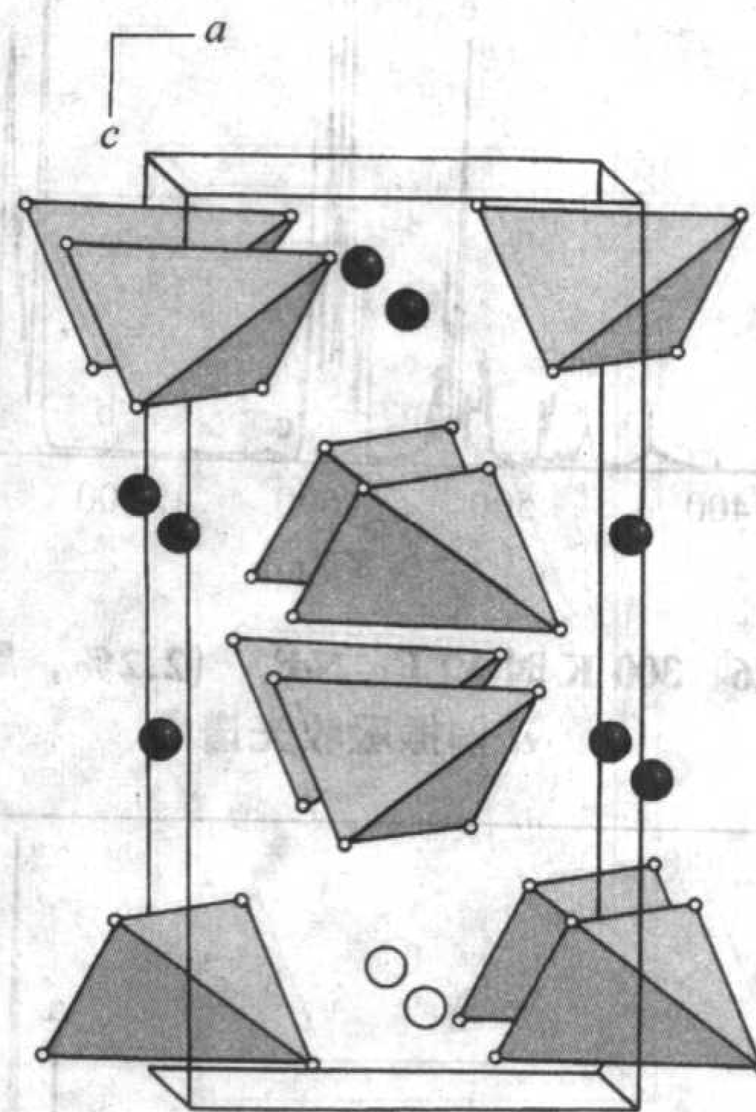


图 6.10-24 $YLiF_4$ 晶体结构，Li 原子位于四面体格位，黑色圆球为 Y 原子

掺钕氟化钇锂（YLF：Nd^{3+}）晶体中的 Nd 离子比较容易取代价态相同子半径、化学和物理性质相近的 Y^{3+}。分配系数为 0.4，无需掺入电荷补偿离子。

图 6.10-25 为 77 K 时，YLF：Nd^{3+} 晶体的能级图及荧光跃迁。YLF：Nd^{3+} 晶体的近红外发射光谱对应于从 $^4F_{3/2}$ 到 $^4I_{11/2}$ 和 $^4I_{9/2}$ 多重基态的跃迁。$^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{11/2}$ 跃迁的荧光谱线强度比 $^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{9/2}$ 跃迁的荧光谱线强度强得多。300 K 时最强线为 1 047.3 nm，77 K 时最强线为 1 052.9 nm，它们分别是 $^4F_{3/2}$ 的两个分裂能级与终态 $^4I_{11/2}$ 分裂能级中的 2 042 cm^{-1}

能级间的跃迁。其荧光寿命在 570 μs 和 420 μs 之间，随掺杂浓度的增加而线性降低。掺 Nd 浓度为 2.2%（原子），300 K 时1 053 nm的发射截面 $\sigma = 3.2\times10^{-19}\ cm^2$，激光跃迁辐射寿命为1 110 μs，这表明 YLF：Nd^{3+} 与 YAG：Nd^{3+} 的发射截面可相比较，是一个有效的激光材料。

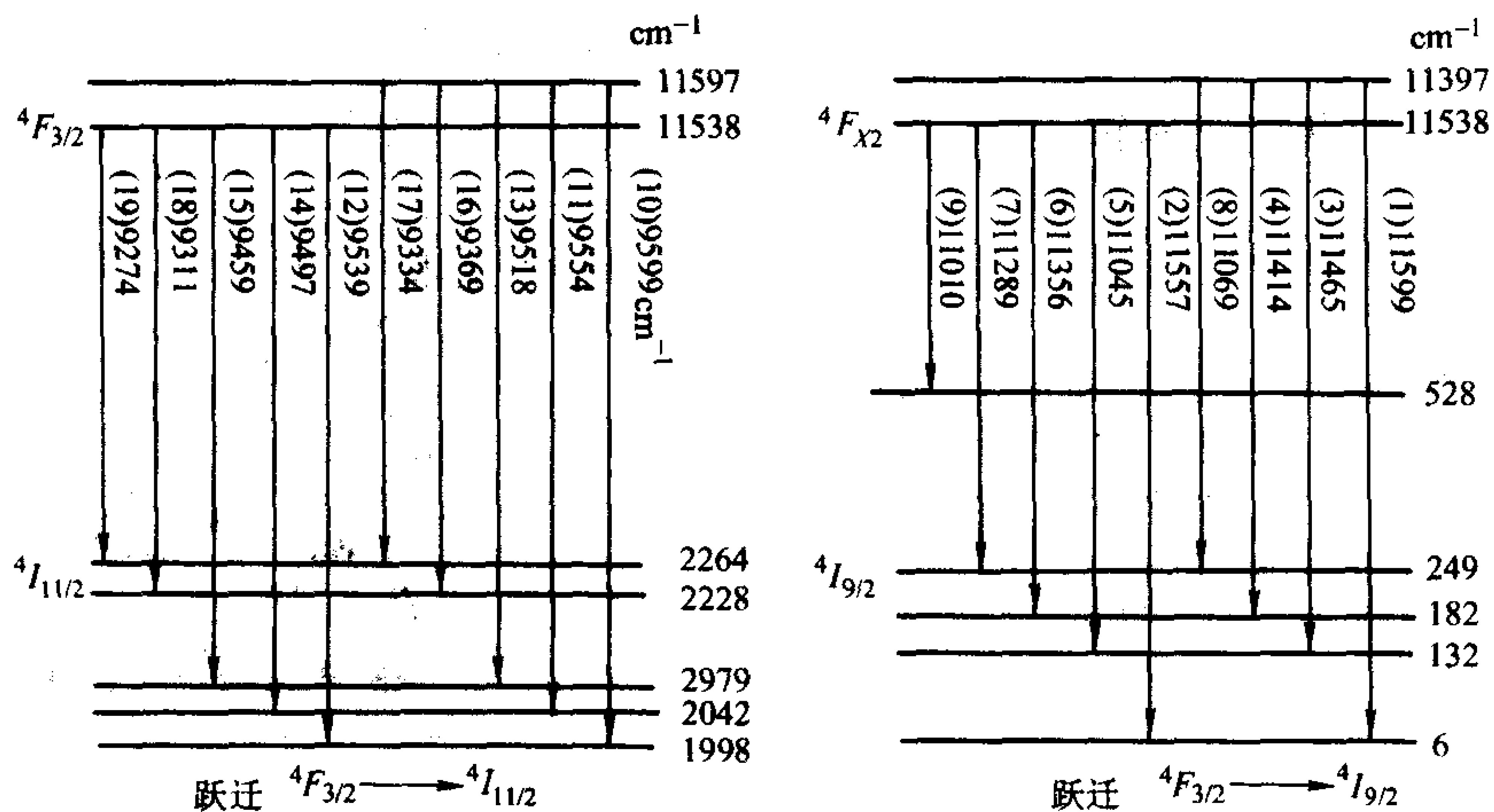


图 6.10-25 YLF：Nd^{3+} 晶体的能级结构及荧光跃迁

图 6.10-26、图 6.10-27 为 300 K 时 YLF：Nd^{3+}［2.2%（摩尔分数）］晶体的 σ 和 π 偏振吸收光谱。在近红外区（700～800 nm）最强的吸收发生在$^4I_{9/2}\to{}^4F_{5/2},{}^4H_{9/2}$ 和$^4I_{9/2}\to{}^4F_{7/2},{}^4S_{3/2}$组群。因此，它除了可以用氙灯作为泵浦源外，也适用于输出波长在 700～800 nm 附近的半导体激光作为泵浦源。

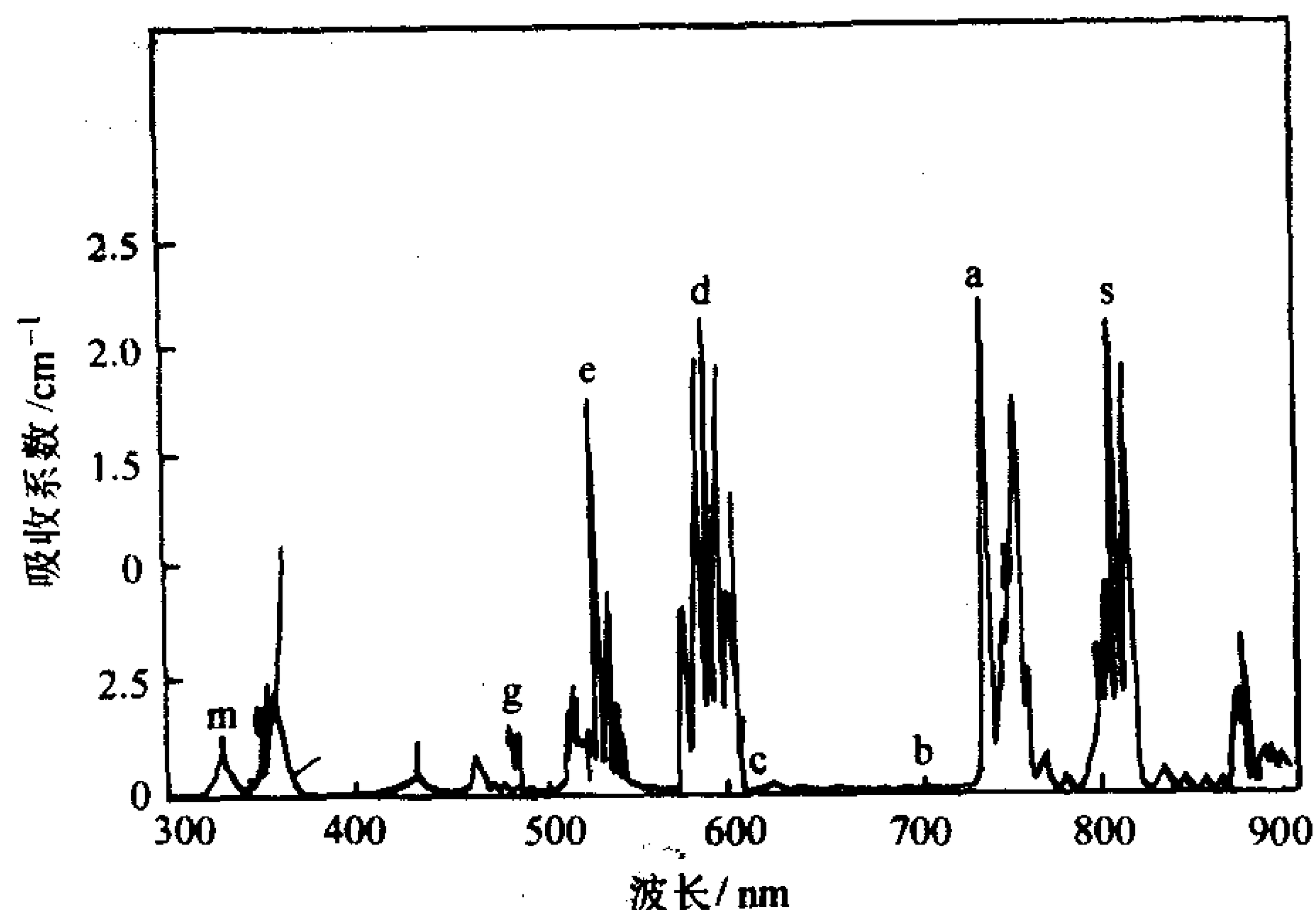


图 6.10-26 300 K 时 YLF：Nd^{3+}（2.2%，摩尔分数）σ 偏振吸收光谱

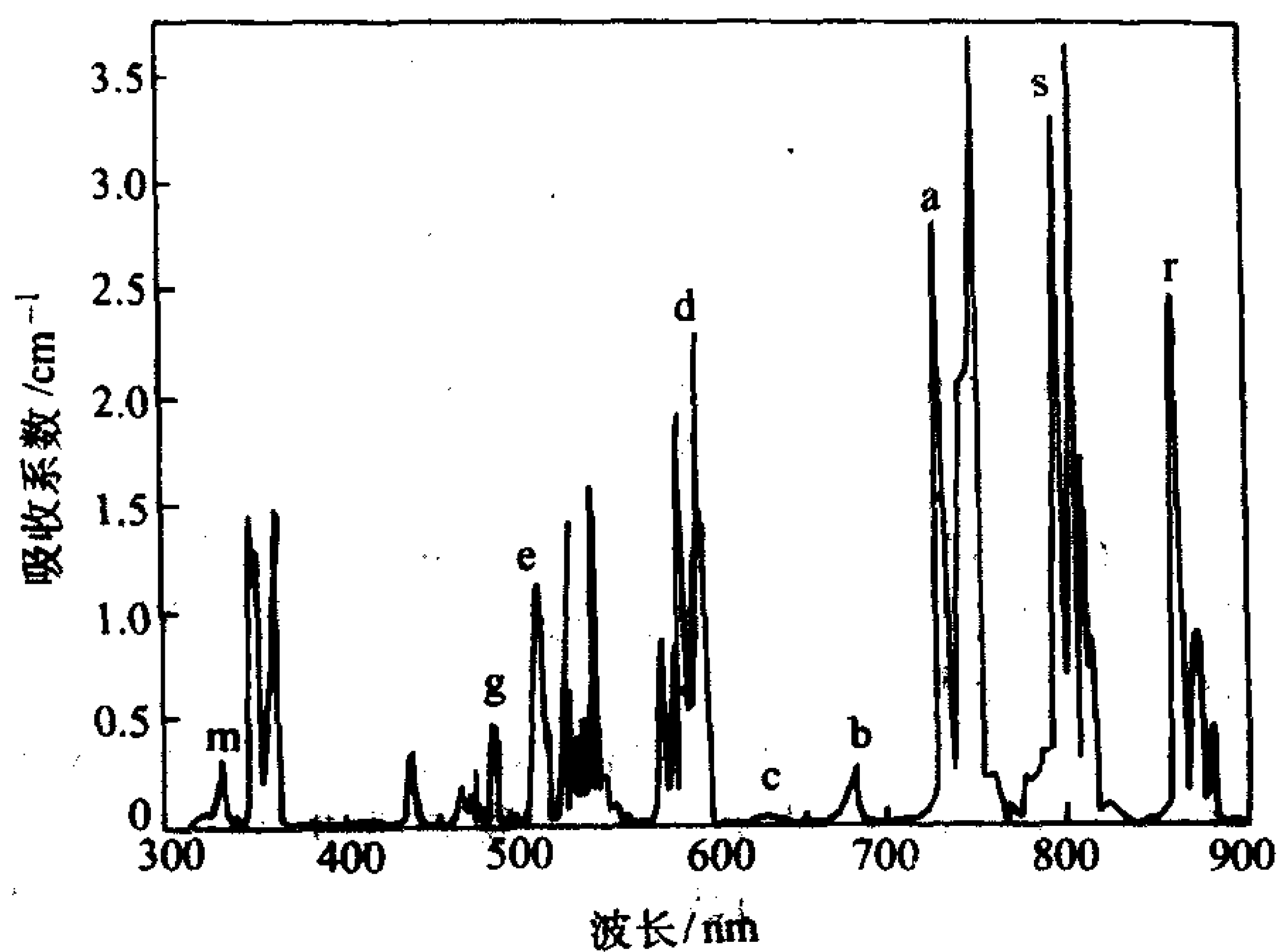


图 6.10-27 300 K 时 YLF：Nd^{3+}（2.2%，摩尔分数）π 偏振吸收光谱

YLF：Nd^{3+}晶体 1 053 nm 的激光输出恰与惯性约束核聚变驱动器中作为放大器增益介质的掺 Nd 磷酸盐玻璃输出的波长相匹配，这使 YLF：Nd^{3+}晶体成为目前在惯性约束核聚变驱动器的振荡器中唯一可用的工作物质。惯性约束核聚变驱动器的主振荡器就是选用输出波长为 796 nm 或 809 nm 半导体激光器作为泵浦源实现 1 053 nm 单纵模输出的 YLF：Nd^{3+}激光器，这是 YLF：Nd^{3+}激光器的一个重要的应用。

YLF 晶体是一个低声子能材料，使它成为 2 μm 波段激光晶体中的一个重要的基质材料。YLF：Tm^{3+}晶体的主要荧光谱线是 1.9 μm。所以 2 μm 波段 YLF 晶体主要是指 YLF：Ho^{3+} 和 YLF：Tm^{3+}，Ho^{3+} 晶体。

图 6.10-28 为 Ho^{3+} 离子在 YLF 晶体中的能级结构。YLF：Ho^{3+} 晶体在实现$^5I_7\to{}^5I_8$ 的受激跃迁时，输出波长为 2.069 μm的激光。YLF：Ho^{3+} 的亚稳态寿命长（12 ms，Ho：

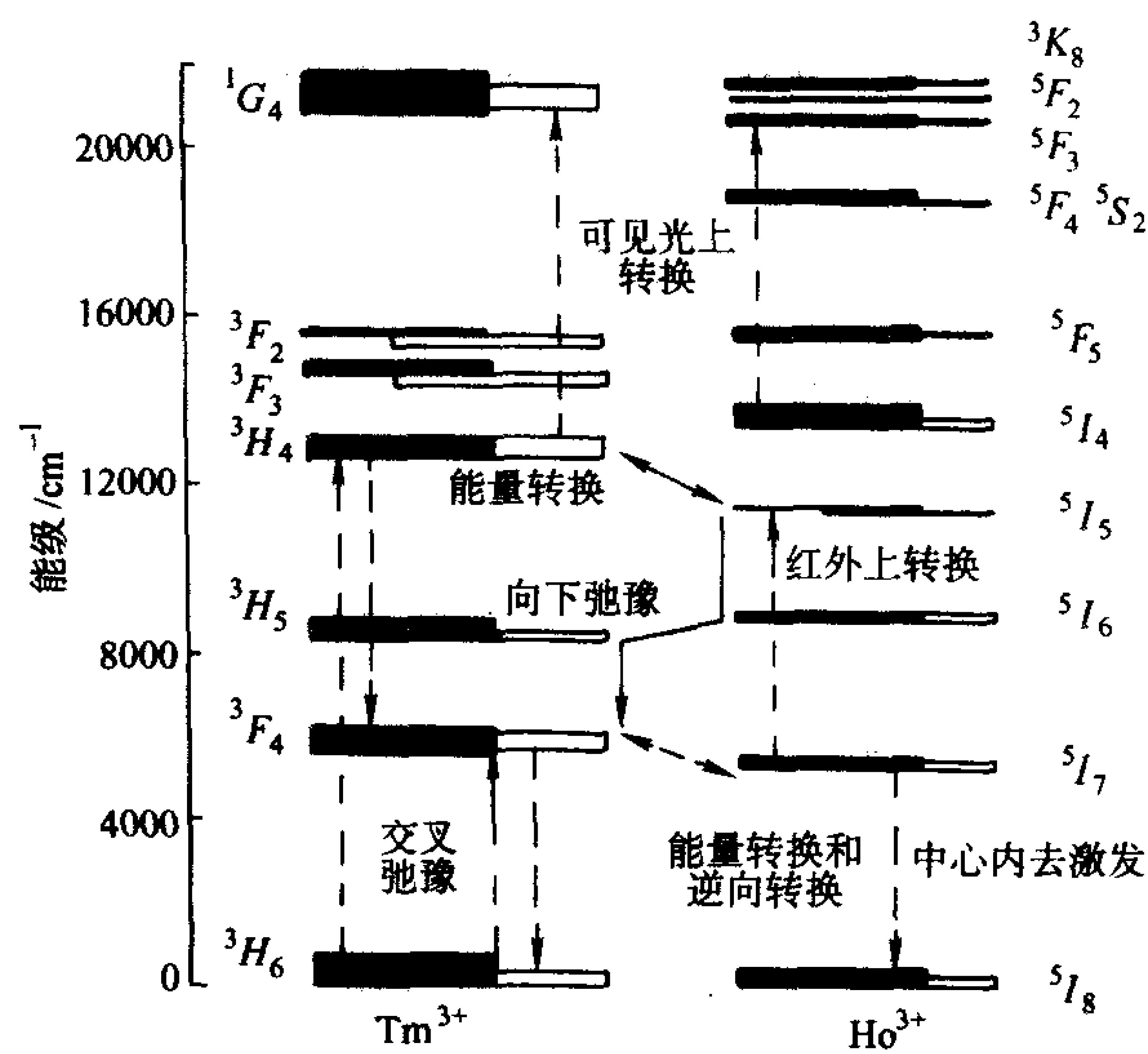


图 6.10-28 Tm，Ho 在 YAG（■）和 YLF（□）晶体基质中的能级

YAG为3.5 ms）有利于储能及Q开关运转，并可以实现Tm，Ho离子间的能量转移来降低阈值和提高效率。早期一般用氙灯泵浦 YLF：Ho^{3+}晶体，需要在低温实现激光输出。20世纪90年代大功率激光二极管出现后，利用Tm离子对785 nm强烈吸收的特点，研究的重点是大功率激光二极管泵浦 YLF：Tm^{3+}，Ho^{3+}晶体的激光特性。由于YLF是一个低声子能量材料，使YLF：Tm^{3+}，Ho^{3+}不像YAG：Tm^{3+}，Ho^{3+}那样易发生上转换损耗，从而可实现通过Tm^{3+}，Ho^{3+}间的能量转移达到提高效率的目的。

6.2 掺过渡金属离子氟化物晶体

大部分激光晶体的受激发射是掺杂离子的斯塔克分裂能级间的电子跃迁，而声子终端激光所要求的受激发射所引起的不仅使掺杂离子的电子能量的改变，也包含了基质晶体某一振动模的能量改变。其荧光光谱线一般是电子跃迁的锐线及同时发生的宽的电子振动边带，此电子振动边带相应于与电子跃迁同时发生的晶格的振动激发（声子发射）。掺杂过渡金属离子的氟化物就是声子终端激光器的主要工作物质之一。金红石和钙钛矿型氟化物晶体中Ni^{2+}，Co^{2+}和V^{2+}的受激发射谱线，就是落在电子振动连续谱中。其激光跃迁的终态是一个被激发的晶格杂质体系的振动态。图6.10-29是这类激光运转的能级结构简图。现MgF_2：Ni^{2+}晶体为例给予说明。

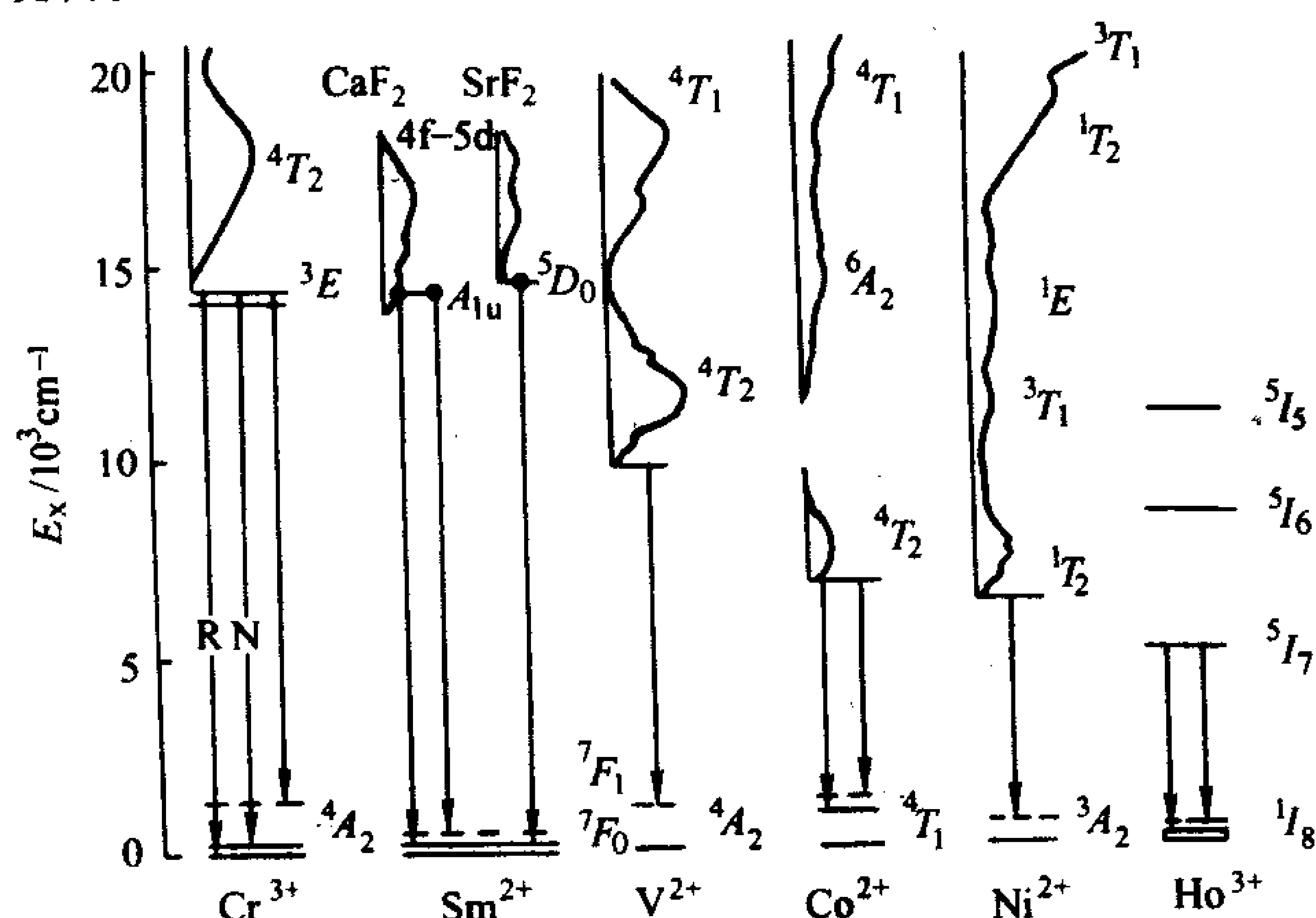


图6.10-29 可实现声子终端激光输出的激活离子能级结构简图。其中虚线表示声子能级的位置

MgF_2：Ni^{2+}晶体在20～77 K实现近红外受激发射。图6.10-30为MgF_2：Ni^{2+}晶体偏振荧光光谱及Ni离子$^3T_2$和$^3A_2$多重态晶场分裂的简图。MgF_2晶体的振动能级以虚线表示。虽然激光跃迁的终态是声子能级，但该体系受激发射实际上取决于激活离子的电子能级的性质。这是因为电子振动带的强度和形状依赖于晶体中电子－声子耦合和发射电子的电子态的个性。

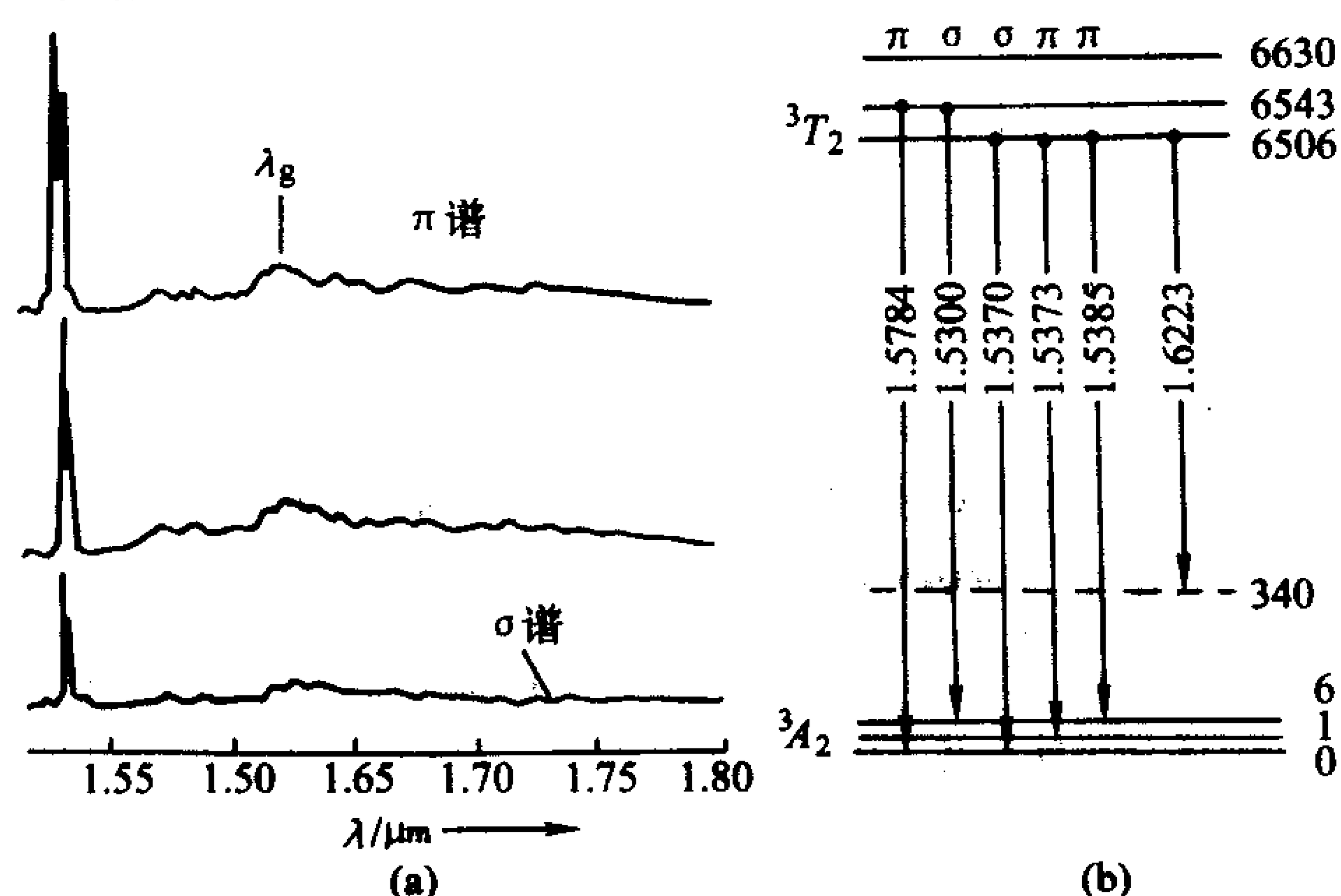


图6.10-30 (a) MgF2：Ni^{2+}晶体偏振荧光光谱；(b) Ni^{2+} $^3T_2$和$^3A_2$能级分裂的简图。虚线表示声子能级的位置

在荧光光谱中，1.53 μm附近的窄线对应于纯电子跃迁，而延伸到1.85 μm的宽带是电子振动的边带。在π偏振荧光谱中箭头表明所观察到的激光振荡的谱线，能级结构中的粗箭头代表了从$^3T_2$的6 506 cm^{-1}能级到$^3A_2$ + 340 cm^{-1}能级的感应跃迁。

图6.10-31表明了MgF_2：Ni^{2+}晶体［1.5%（原子）］在不同温度时测得的相应于$^3T_2 \to {}^3A_2$跃迁的四条偏振荧光光谱，其温度高于图6.10-30中π偏振荧光谱。当温度提高时，其受激发射谱线红移——向长波方向移动。因此，可以实现间隔性的温度调频。表6.10-12是实现激光输出的以声子能级为终态的激光工作物质。

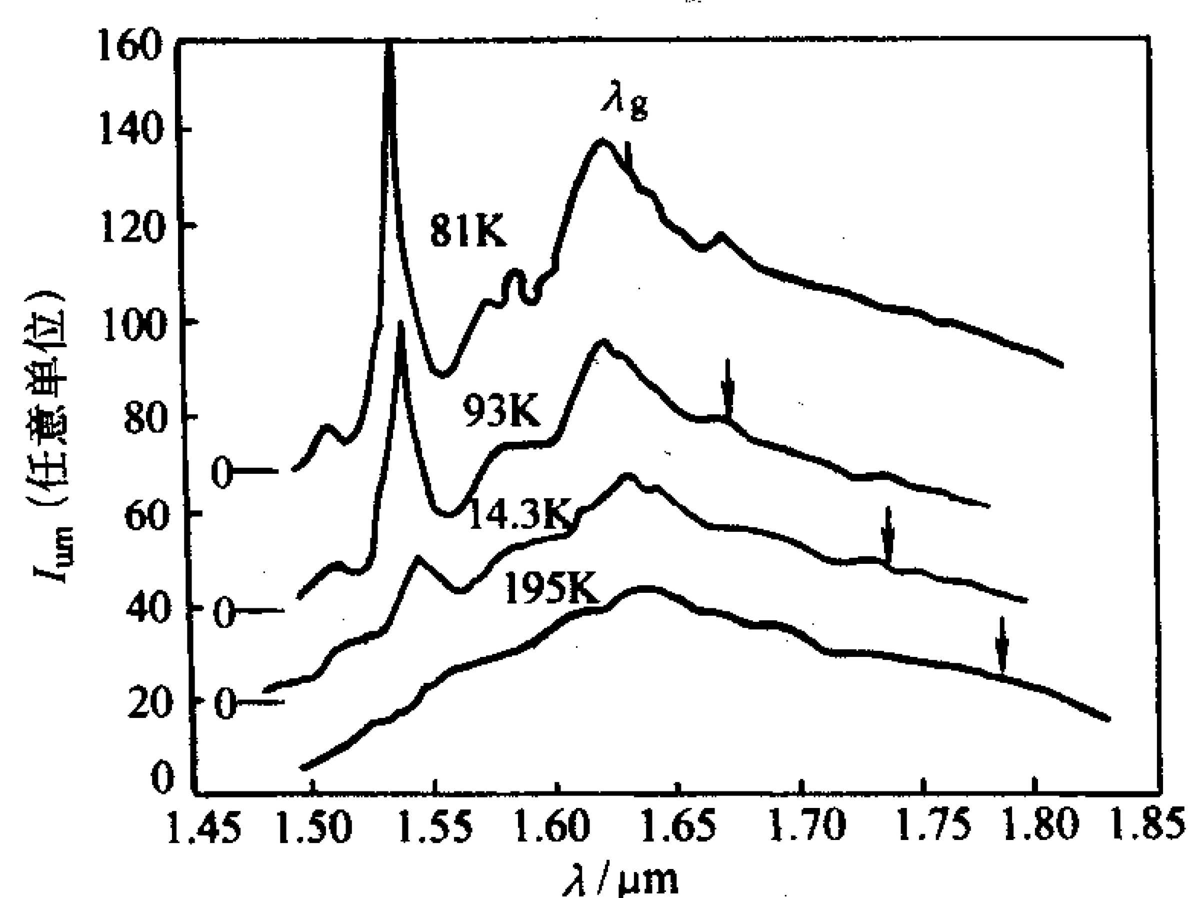


图6.10-31 不同温度时四条$^3T_2$-$^3A_2$跃迁荧光偏振光谱

表6.10-12 以声子能级为终态的激光晶体

激活离子	晶体	感应跃迁	激光波长/μm	温度/K	声子终端能级/cm^{-1}
V^{2-}	MgF_2	$^4T_2 \to {}^4A_2$	1.121 7	77	1 166
Co^{2-}	$MgF_2$①	$^4T_2 \to {}^4T_1$	≈1.99	77	1 780
			≈2.05	77	1 930
	$KMgF_3$	$^4T_2 \to {}^4T_1$	1.821	77	1 420
	ZnF_2	$^4T_2 \to {}^4T_1$	2.165	77	1 895
Ni^{2+}	MgO	$^3T_2 \to {}^3A_2$	1.314 4	77	398
	$MgF_2$②	$^3T_2 \to {}^3A_2$	1.623	77	340
			1.636	77～82	390
			1.674～1.676	82～100	526～533
			1.731～1.756	100～192	723～805
			1.785～1.797	198～240	898～935
	MnF_2	$^3T_2 \to {}^3A_2$	1.865	20	560
			1.915	77	580
			1.922	77	600
			1.929	85	620
			1.939	85	650
Sm^{2-}	CaF_2	$5d \to {}^7F_1$	约0.720 7	85～90	506
			约0.728 7	110～130	658
			约0.731 0	155	700
			约0.745	210	958
Cr^{3-}	Al_2O_3	$^2E \to {}^4A_2$	0.767 0	300	
Ho^{3+}	BaY_2F_8	$^5I_7 \to {}^5I_8$	2.171	295	

① 在80 K可实现1.63 μm到2.08 μm连续可调。
② 在80 K可实现1.61 μm到1.74 μm连续可调。

7　钒酸盐晶体为基质的激光晶体

在这一类激光晶体中最重要的二个基质晶体是钒酸钇和钒酸钆晶体。

1）钒酸钇晶体的化学式为 YVO_4，具有磷钇矿（xenotime）型结构，很类似于锆英石（$ZrSiO_4$）的结构。属四方晶系，空间群为 $D_{4h}^{19}-I4_1/amd$。晶格常数为 $a=b=7.119\,2$Å，$c=6.289\,8$Å，每个单胞内有4个 YVO_4 分子，图6.10-32为 YVO_4 晶体四方单胞的结构简图。YVO_4 单晶体是一个双折射晶体，可用作起偏器。

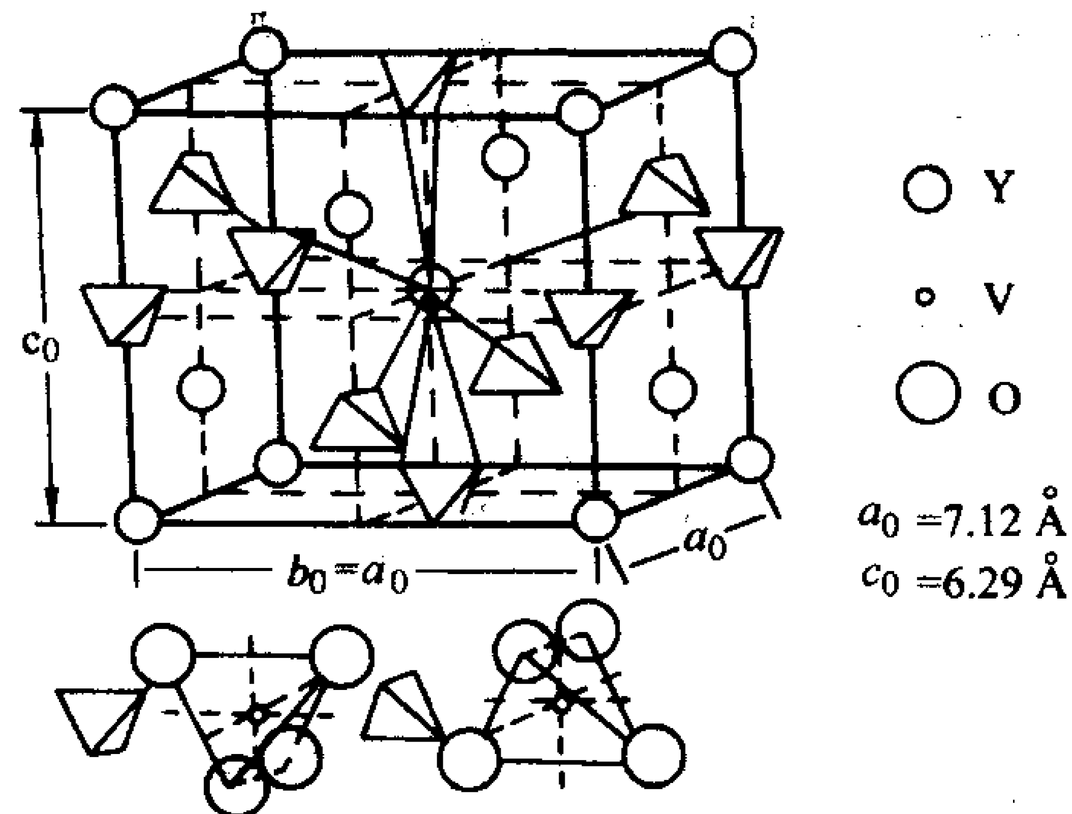
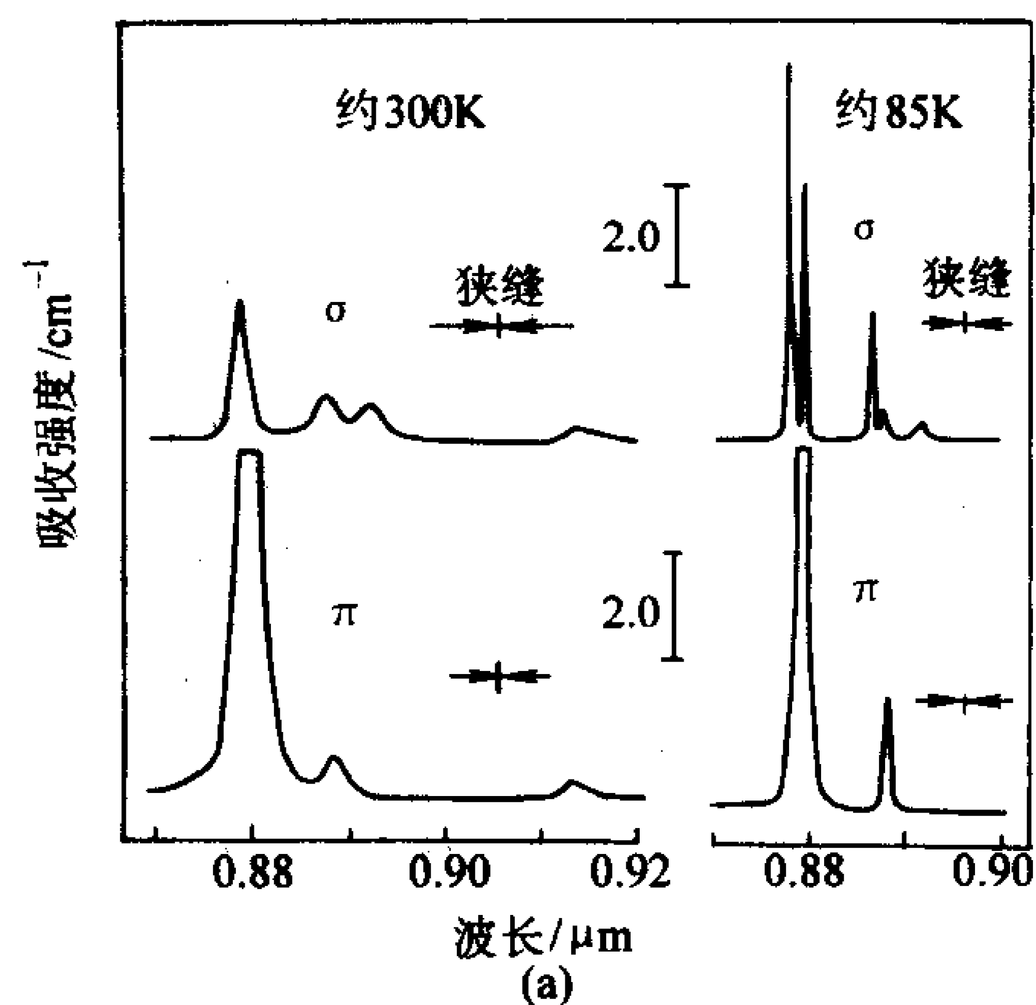


图6.10-32　YVO_4 晶体单胞结构



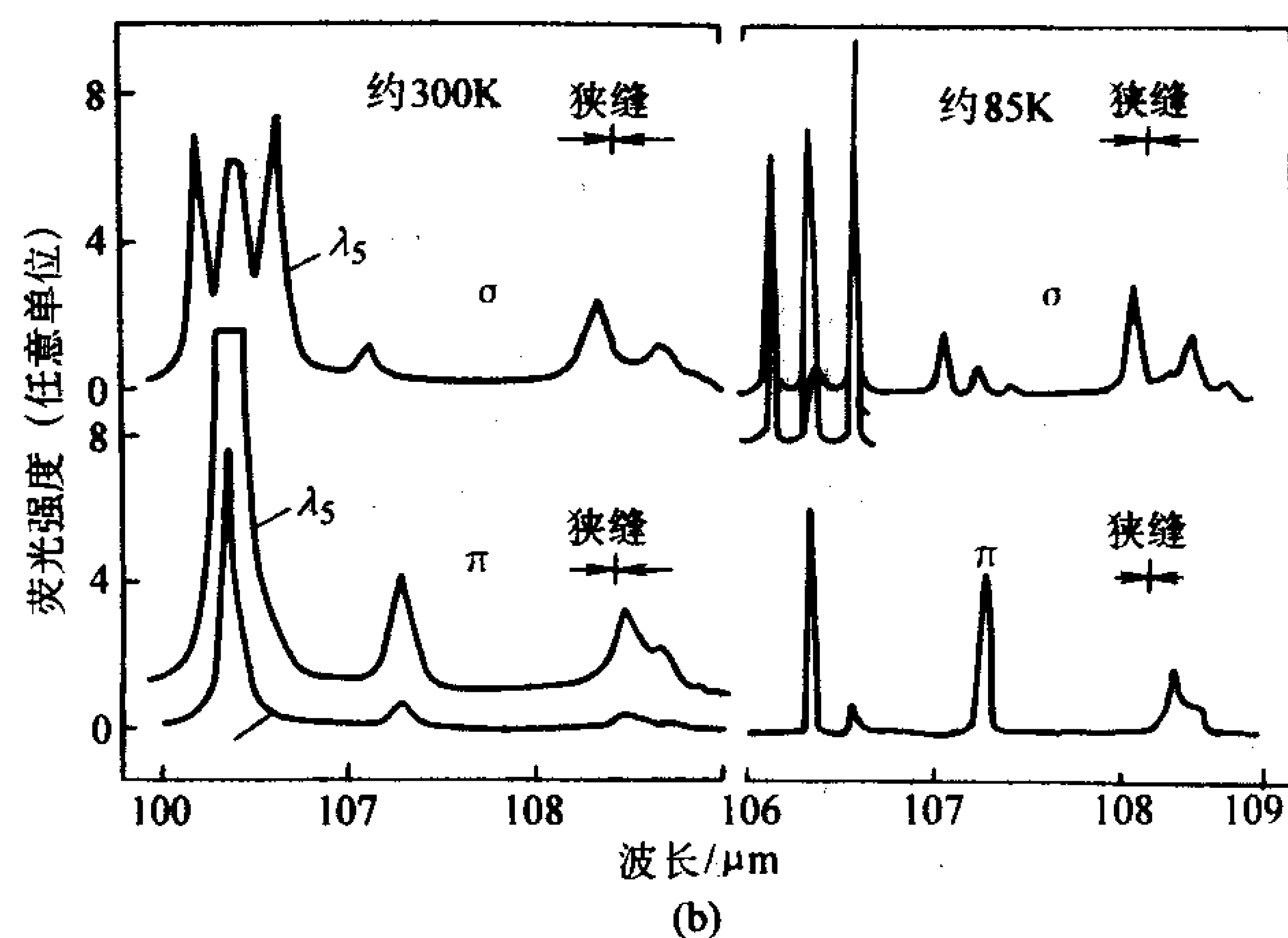


图6.10-33　YVO_4：Nd^{3+} 晶体（a）偏振吸收光谱；（b）偏振荧光光谱

表6.10-13列出了 YVO_4 晶体一些基本的物理化学性能。掺杂有稀土离子的 YVO_4 晶体则可成为非常有用的激光晶体，其中掺钕钒酸钇晶体（YVO_4：Nd^{3+}）对商品化的GaAsAl激光二极管发射的808 nm波长激光有宽而强的吸收带，是发展便携式全固态激光器最重要的激光晶体之一。

表6.10-13　YVO_4 晶体的物理化学性质

晶系	四方晶系
空间群	$D_{4h}^{19}-I4_1/amd$
熔点	约1 810℃
密度	4.22 g/cm^3
莫氏硬度	4～5.5
热导率	0.052 3 W/cm（∥c）
	0.051 0 W/cm（⊥c）
热胀系数	(7.3±0.5)×10^{-6}/℃
折射率	$n_o=1.958$
(λ=1.06 μm)	$n_e=2.168$
透光范围	40～5 000 nm

图6.10-33为 YVO_4：Nd^{3+} 晶体偏振吸收和荧光光谱。图6.10-34为 YVO_4：Nd^{3+} 晶体的能级结构图。表6.10-14列出了 YVO_4：Nd^{3+} 和YAG：Nd^{3+} 晶体光谱性能。

由 YVO_4：Nd^{3+} 的光谱性能可知，它的受激发射截面是YAG：Nd^{3+} 的5倍，对峰值泵浦的吸收强度是YAG：Nd^{3+} 的4倍，泵浦带宽是YAG：Nd^{3+} 的6倍，因此，YVO_4：Nd^{3+} 晶体是非常适合用于激光二极管泵浦的激光晶体，是发展便携式全固态激光器重要的激光材料。此外，钒酸钇晶体是一个双折射晶体，输出的激光具有平行于光轴（c轴）的π偏振特性，可避免多余的热致双折射。若泵浦光的偏振方向与输出激光的偏振方向相同，对泵浦光的吸收最强。但是，YVO_4：Nd^{3+} 晶体也有不利的缺点：YVO_4：Nd^{3+} 晶体的荧光

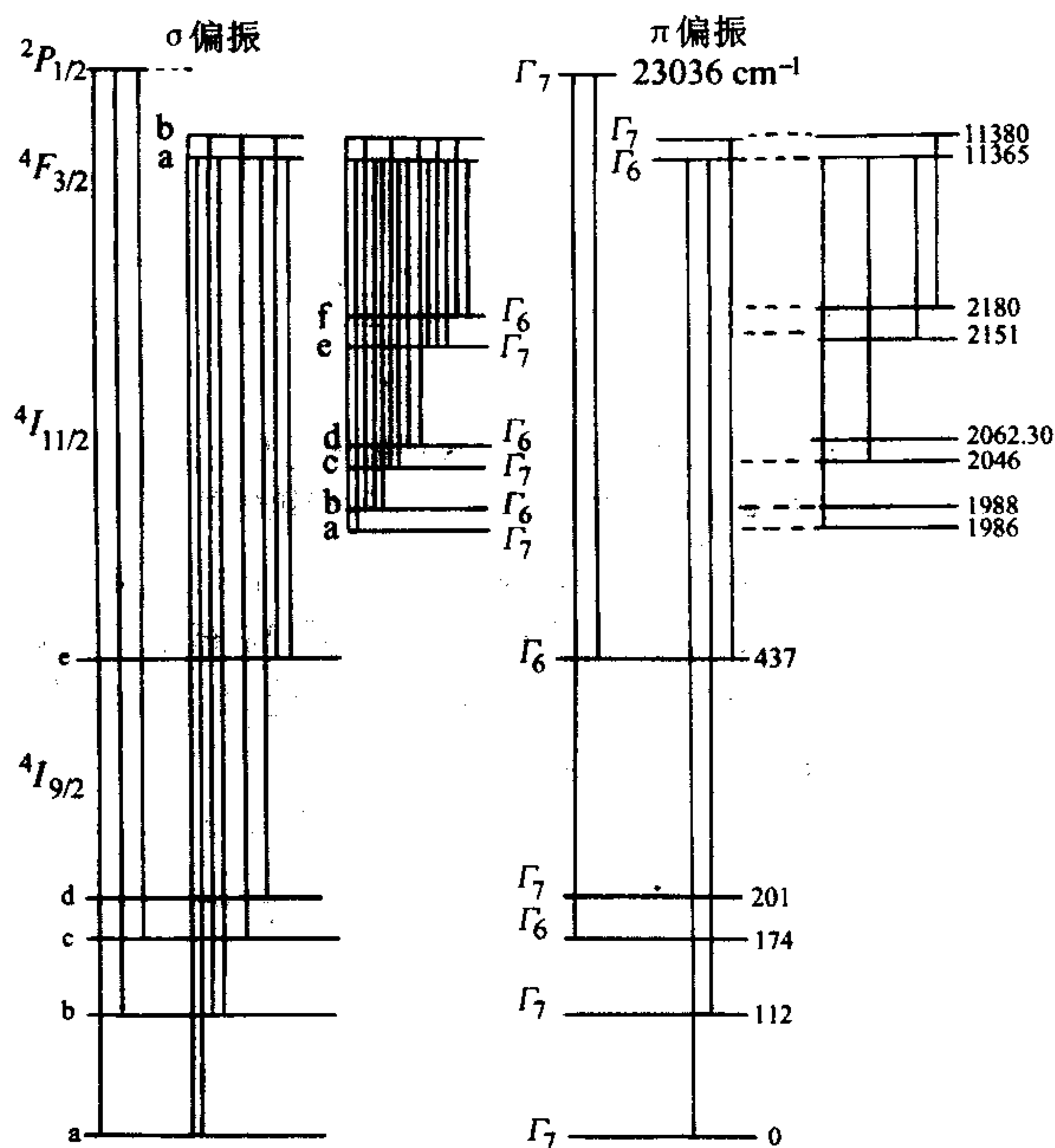


图6.10-34　YVO_4：Nd^{3+} 晶体的能级结构

表6.10-14　YVO_4：Nd^{3+} 和YAG：Nd^{3+} 晶体光谱性质

光谱性质	YVO_4：Nd^{3+}	YAG：Nd^{3+}
有效的跃迁截面/10^{-19} cm^2	15.6	2.8
激光波长/nm	1 064.3	1 064.2
线宽/nm	0.8	0.6
偏振性	∥c	无

续表 6.10-13

光谱性质	YVO_4: Nd^{3+}	YAG: Nd^{3+}
辐射寿命/μs	115	255
荧光寿命/μs	100	220
峰值泵浦波长/nm	808.5	807.5
峰值泵浦π偏振吸收系数（1%，摩尔分数）/cm^{-1}	40.7	8
泵浦带宽（FW75%）	15.7	2.5

寿命短，是 YAG: Nd^{3+} 晶体的 45%，提高了连续输出的阈值功率，也影响了 YVO_4: Nd^{3+} 晶体 Q 开关输出的储能性质和脉宽，此外，YVO_4: Nd^{3+} 晶体的热导率是 YAG: Nd^{3+} 晶体的一半，也略低于 YLF: Nd^{3+} 晶体，不利于用作高功率激光器的工作物质。

用共沉淀方法制备 YVO_4: Nd^{3+} 晶体生长的原料，是目前用引上法规模化生产高质量掺钕钒酸钇晶体唯一有效的方法。

2）钒酸钆晶体的化学式为 $GdVO_4$，与 YVO_4 晶体的结构相同，具有磷钇矿（xenotime）型结构，很类似与锆英石（$ZrSiO_4$）的结构，属四方晶系，空间群为 $D_{4h}^{19}-I4_1/amd$，晶格常数为 $a=b=0.721\ 1$ nm，$c=0.635\ 0$ nm，其 $c/a=0.883\ 2$，而 YVO_4 的 $c/a=0.880\ 6$。因此，掺杂稀土离子如 Nd 离子的 $GdVO_4$ 晶体的光谱性质和激光性能应该与 YVO_4: Nd^{3+} 大致相同。在 YVO_4: Nd^{3+} 晶体在生长技术上遇到困难，尚不能发挥它在半导体激光泵浦全固态小型激光器的应用中的潜能时，人们想到用离子半径稍大的钆离子（Gd）来取代钇离子（Y），使 $GdVO_4$: Nd^{3+} 晶体成为发展小型全固态激光器所需要的重要的候选材料。

由于 $GdVO_4$ 晶体结构上的各向异性，使 $GdVO_4$: Nd^{3+} 晶体的吸收和荧光跃迁都具有偏振的特性。平行于光轴（//c）的π偏振的吸收和荧光跃迁都要强于垂直于光轴（⊥c）的σ偏振的吸收和荧光跃迁。图 6.10-35 为 $GdVO_4$: Nd^{3+} 晶体中电子从基态 $^4I_{9/2}$ 到激发态 $^4F_{5/2}$ 跃迁的吸收光谱。图 6.10-36 为 $GdVO_4$: Nd^{3+} 晶体室温 $^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{11/2}$ 跃迁π偏振荧光光谱。表 6.10-15 为 808nm 附近 YAG: Nd^{3+}，YVO_4: Nd^{3+} 和 $GdVO_4$: Nd^{3+} 晶体的吸收光谱性能。表 6.10-16 为 $GdVO_4$: Nd^{3+} 晶体室温 300 K，1.01 μm 和 1.34 μm 偏振发射截面的数据。

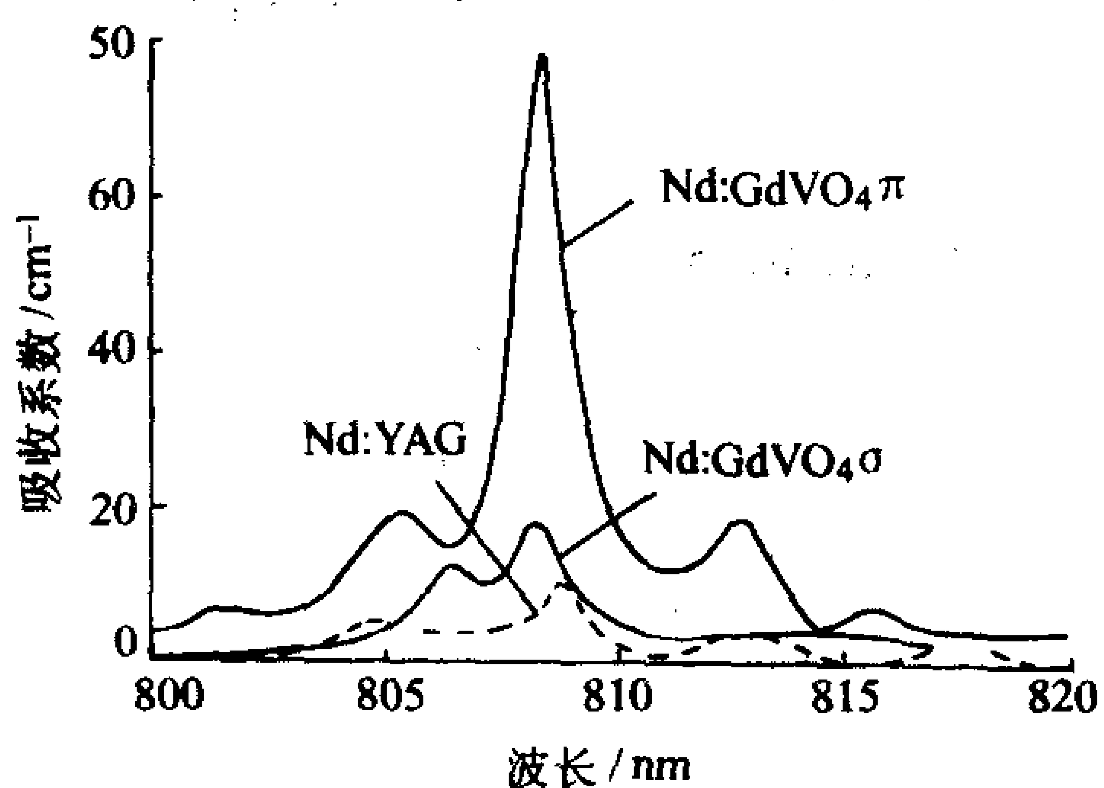


图 6.10-35 $GdVO_4$: Nd^{3+} 晶体从基态 $^4I_{9/2}$ 到激发态 $^4F_{3/2}$ 跃迁的吸收光谱

比较 YAG: Nd^{3+}，YVO_4: Nd^{3+} 和 $GdVO_4$: Nd^{3+} 晶体的光谱数据和物化性质，$GdVO_4$: Nd^{3+} 晶体有如下特点：

1）$GdVO_4$: Nd^{3+} 晶体有宽而强的 808 nm 的吸收带，其吸收峰宽度是 YAG: Nd^{3+} 的 2 倍，吸收系数是 YAG: Nd^{3+} 的 7 倍，是 YVO_4: Nd^{3+} 的 2 倍。与已商品化的 GaAsAl 激光二极管输出的激光波长最匹配。

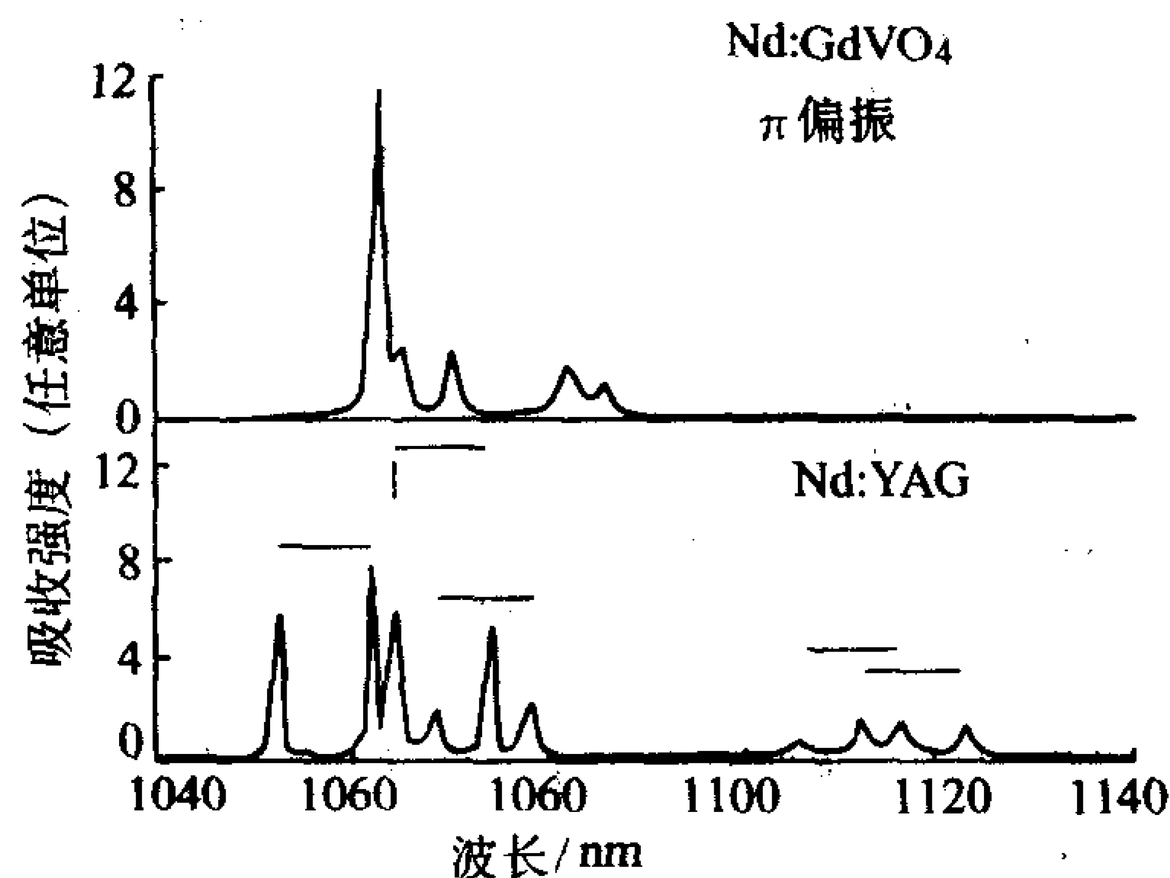


图 6.10-36 $GdVO_4$: Nd^{3+} 晶体室温 $^4F_{3/2}-{}^4I_{9/2}$ 跃迁π偏振荧光光谱

表 6.10-15 $GdVO_4$: Nd^{3+}，YVO_4: Nd^{3+} 和 YAG: Nd^{3+} 晶体的吸收光谱性质

晶体	晶体离子密度/10^{20} cm^{-3}	偏振方向	吸收系数/cm^{-1}	有效吸收截面/10^{-19} cm^2	半宽度/nm
1.1%Nd: YAG	1.5	非偏振	11	0.7	0.9
1%Nd: YVO_4	1.5	E//C	40	2.7	2
1.2%Nd: $GdVO_4$	1.5	E//C	78	5.2	1.6

表 6.10-16 $GdVO_4$: Nd^{3+} 晶体室温 300 K，1.06 μm 和 1.34 μm 偏振发射截面的数据

项目	1.06 μm	1.34 μm
Δν	1.25 nm（330 GHz）	2.15 nm（360 GHz）
β	0.12	0.02
σ	7.6×10^{-19} cm^2	1.8×10^{-19} cm^2

2）$GdVO_4$: Nd^{3+} 晶体具有高的激光发射效率，1.06 μm 的发射截面是 YAG: Nd^{3+} 晶体的 3 倍，1.34 μm 发射截面大于 YAG: Nd^{3+}，与 YVO_4: Nd^{3+} 相当。

3）热导率高。$GdVO_4$: Nd^{3+} 晶体的热导率为 11.7 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$，是 YVO_4: Nd^{3+} 晶体的 2 倍（5.1 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$），与 YAG: Nd^{3+} 相当，因此，与 YVO_4: Nd^{3+} 晶体相比较，它更适用作为高功率全固态激光器的工作物质。

4）它同样可掺入其他稀土离子，如 Tm，Ho，Yb 等，其中 $GdVO_4$: Tm^{3+} 晶体的上能级寿命达 930 μs，储能特性好，适用于调 Q 巨脉冲能量输出。

$GdVO_4$: Nd^{3+} 晶体一般用引上法技术生长。但是，生长时易发生偏心，形成扭曲生长，影响对晶体的直径控制和晶体的质量。

8 色心激光晶体

以卤素化物氯化钠晶体为例来说明。当氯的组分超过化学比（即含氯过剩）时，晶体中就出现钠离子缺位（即正离子缺位），在紫色光或紫外线区出现色心吸收带，称为 V 带，相应的吸收中心称为 V 心。当钠的组分超过化学比（即含钠过剩）时，晶体中出现氯离子缺位（即负离子缺位），在可见光区出现色心吸收带，称为 F 带，相应的吸收

中心称为 F 心。

离子晶体中的色心往往具有宽的吸收带和带宽超过 1 000 cm^{-1}的荧光发射带，那些量子效率高、吸收强度和荧光跃迁截面大的色心可实现高功率和可调谐激光输出。这种晶体称为色心激光晶体。有些色心只能在低温下实现激光运转，有些则能在室温下实现激光运转。实现室温色心激光运转必须要注意解决如下几个问题：

① 光稳定性（即光漂白，重新定向）；

② 热不稳定性（即热衰变）；

③ 泵浦功率损耗（其他色心的吸收带与产生激光色心的吸收带重叠）；

④ 激光辐射的再吸收（被共存的其他色心吸收）；

⑤ 激发态吸收。

目前，比较成熟的色心激光器主要分为二大类：一类属于受 M_A^+ 扰动的 F 型的 F_A（Ⅱ）(Li) 心，F_B（Ⅱ）(Na) 心和 F_A（Tl^+）心，另一类属于 F 聚集型的 F_2 心，F_2^+ 心，F_2^- 心及受扰的 F_2^{+*} 型心。而其他一些激活色心都是在这两类色心的基础上发展起来的。

最简单也是最重要的色心是碱卤晶体中的 F 心。以 F 心为例来考察色心激光产生的机理。实际上，F 心是负离子缺位俘获了一个电子而构成的，具有类氢原子的结构，并在晶体禁带能隙间引入一些新的电子跃迁能态，产生特有的光吸收和光发射。上述新的电子跃迁能态与周围晶格以及晶格的振动自由度强烈地耦合，可用 F 心的位形坐标能级图表示，如图 6.10-37 所示。由该图可以看出，F 心的吸收和发射过程，构成一个理想的四能级光学泵浦的循环过程。为了便于分析，可进一步简化成分析讨论激光时常用的四能级系统，如图 6.10-38 所示。

图中 A→B 与 C→D 是电子基态（1 s）与第一激发态（2p）间的跃迁，它们分别表示辐射的吸收与发射；B→C 与 D→A 为同一电子态上高振动能级与振动基态间的弛豫过程，是由耦合引起的电子与声子的相互作用，属于无辐射的跃迁。这里把 A 与 B 态称为正常组态，把 C 与 D 态称为弛豫组态。在这样的循环过程中，弛豫过程是非常快的，它们能在时间 τ_R，τ_R'（10^{-12} ~ 10^{-13}s）内完成，与 C→D 跃迁的荧光寿命 τ_1（10^{-7} ~ 10^{-8}s）相比，约小五个量级。因此，可以认为只有在 A 与 C 能级上才会有粒子数。也就是说，在荧光能级（C、D）之间，在任何光泵浦水平下，都能获得粒子数反转。所以，F 心及其类似的色心，都是理想的四能级系统。其次，从位形能级可以看出，吸收带和荧光带都是较宽的带，它们之间是完全分开的，并无交叠。同时 F 心 A→B（1 s→2p）的吸收跃迁（一般在可见与紫外波段）的振子强度 f 很大，可以近似当作 1。上述这些因素对产生激光振荡都是有利的。但是，碱卤晶体中的 F 心并不能产生激光，其原因是：①它的荧光跃迁（C→D）的振子强度 f_1 非常小（约 0.01），产生的增益很小；②F 心的 C 能级位置相对于导带底比较浅，C 能级上的粒子数极有可能吸收自身发射的荧光而进入导带。所以，由于 F 心的荧光增益小而又有强吸收，故不易获得产生激光振荡所需要的净增益。表 6.10-17 列出了碱卤晶体中能在室温产生稳定激光的色心的光谱特性。

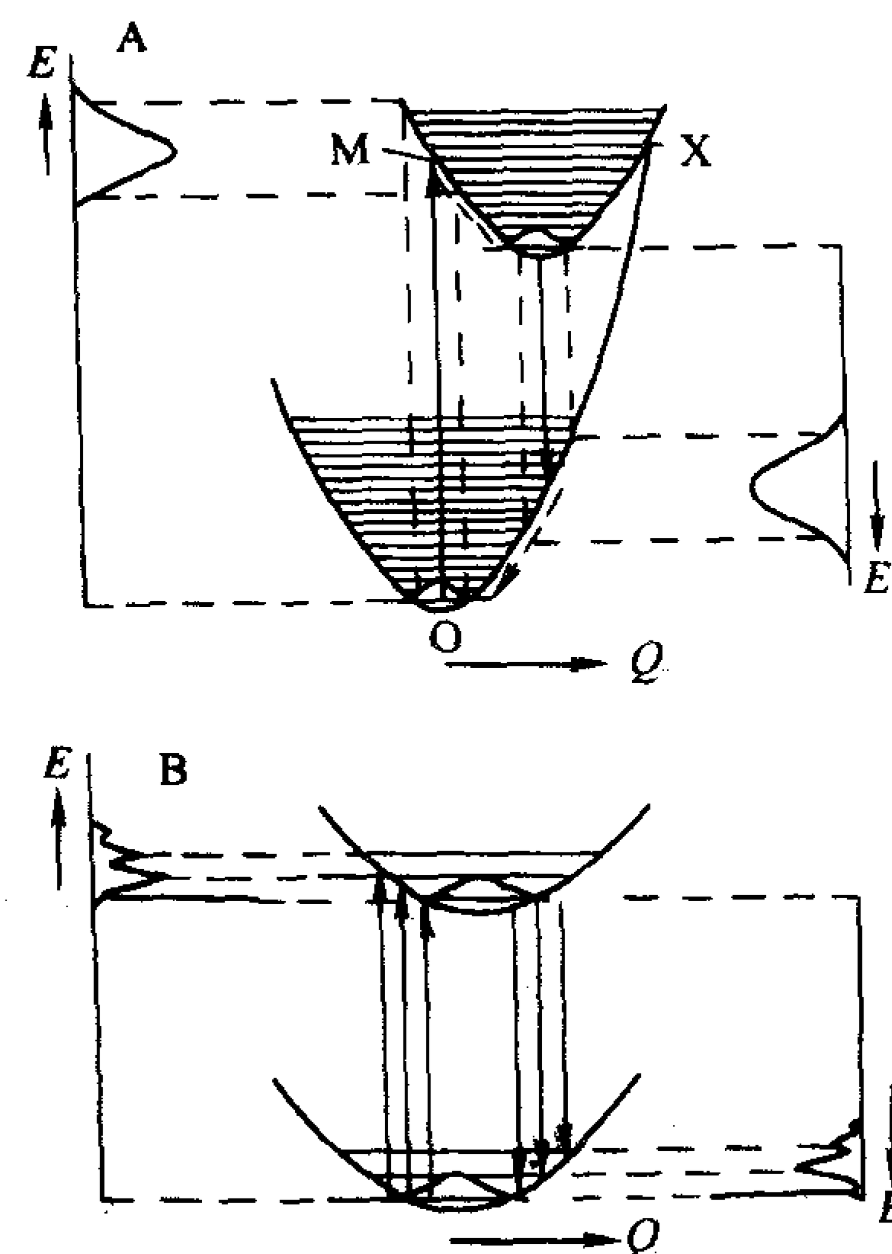


图 6.10-37　F 心的位形坐标能级图

A 为具有强电子—声子耦合色心的位形坐标；B 为具有弱电子—声子耦合色心的位形坐标。实线箭头代表光吸收和荧光过程；虚线箭头代表无辐射衰减。左边代表吸收管，右边代表荧光带。E 为声子能量，Q 为位形坐标

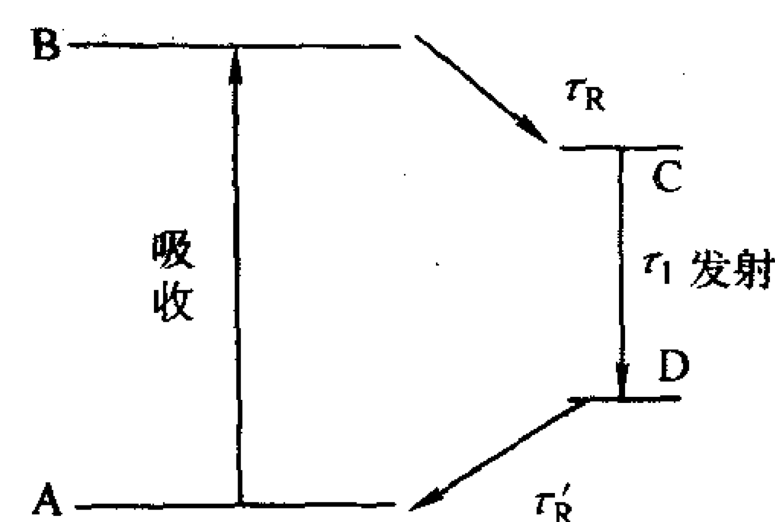


图 6.10-38　F 心的光泵循环

表 6.9-17　室温可产生稳定激光的碱卤金属中色心的光谱特性

晶体	色心	吸收峰值/nm	半宽度/cm^{-1}	发射峰值/nm	半宽度/cm^{-1}	衰减时间/ns	效率/%
LiF	F_2	445	1 450	670	2 670	17	100
	F_3^+	452	2 500	538	2 100	11.5	100
	F_2^+	645	3 500	910	2 350	15	50
	F_3^-	800	1 500	900	2 672	10	0.1
	F_2^-	960	1 694	1 120	1 371	55 ~ 100	30 ~ 50
NaF：OH^-	F_2^+（OH）	870	1 542（77 K）	1 150	3 030	—	—
NaF：Me^{2+}	F^{2+}（Me）	870	—	1 060	—	—	—
NaF：Li^+	（F_2^+）A	700	—	1 030	2 200	—	—
NaF：OH^-	F_3^-	870	—	1 210	1 600	110	23
CaF_2：Na	（F_2^+）A	600	3 100	760	1 930	23	100
SrF_2：Na	（F_2^+）A	700	2 400	890	1 800	53	100

在上述表中每一个色心的吸收谱和荧光发射谱呈宽带结构，这是由于跃迁过程中电子－声子相互作用的结果。其中 LiF 晶体中的 F_2，F_2^+，F_2^- 心是比较重要而有用的能产生激光的色心。

下面对它们作一简单介绍。

8.1 F_2 色心

F_2 色心是二个沿［110］方向最邻近的 F 心的聚集。F_2 心的电子能级可用嵌入在介质中的氢分子模型来描述，其能级图如图 6.10-39 所示，根据能级计算，F_2 心有三个吸收带 M_1，M_2 和 M_2'。最低电子能级的跃迁 A_g-B_{2u} （$^1\Sigma_g^+\rightarrow{}^1\Sigma_u^+$）是由电场矢量平行于 F_2 心轴的光的激发引起的。M_1 跃迁相应于 LiF 晶体中峰值为 441.2 nm 的 M 吸收带。M_2 和 M_2'（A_g-B_{3u} 和 B_{1u} （$^1\Sigma_g^+\rightarrow{}^1\Pi_u^+$））跃迁是由电场矢量平行于［011］和［100］轴的光激发引起的，吸收峰值分别为 308 nm 和 302 nm。这二个吸收峰位于 F 带的低能的尾部。因为 F 吸收带比 F_2 吸收带强，所以 M_2 和 M_2'吸收带隐藏在 F 带中。

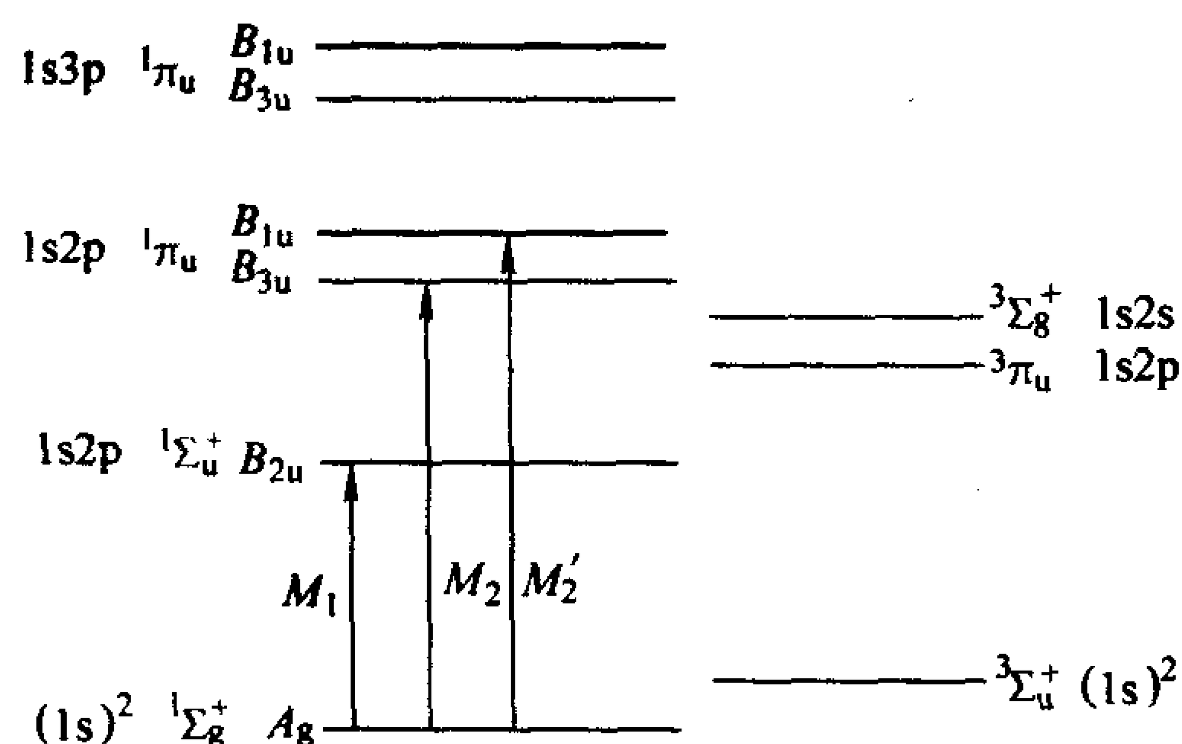


图 6.10-39 F_2 色心的能级简图

左边为单重态，右边为三重态

用对应于 LiF 晶体 M 吸收带的光波激发 LiF：F_2，引起峰值为 670 nm 的荧光发射，半宽度为 2 670 cm^{-1}，荧光衰减时间为 17 ns。用 1 064 nm 激光激发 LiF：F_2 也能诱导 670 nm 荧光发射，其峰值与用 M 吸收带的激发有 220 cm^{-1} 的红移。图 6.10-40 为 LiF：F_2 的荧光光谱。

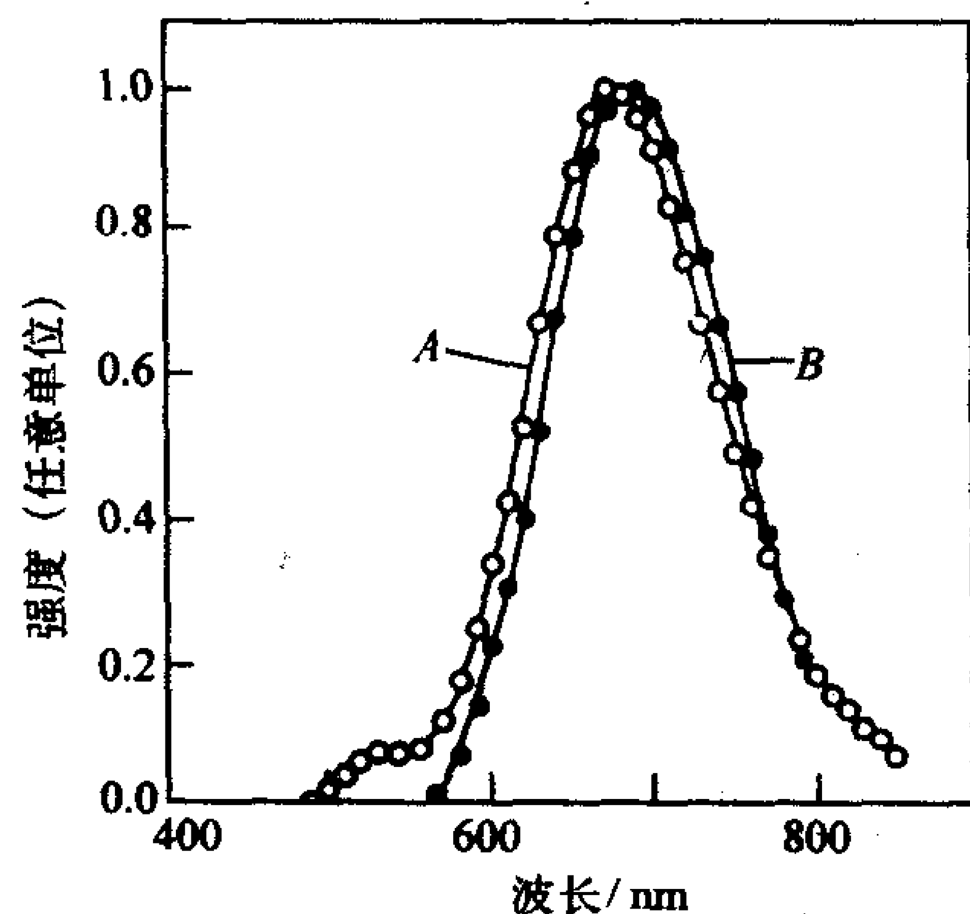


图 6.10-40 LiF：F_2 色心的荧光光谱

用 442 nm 和 1 064 nm 激光单光子激发（A 线）和双光子激发（B 线）

LiF：F_2 激光可用 432 nm 脉冲染料激光器作为泵浦源，也可用 YAG：Nd 激光的二次谐波 532 nm 作为泵浦源，可实现波长调谐范围为 660～730 nm 的激光输出。

8.2 F_2^+ 色心

LiF 晶体中的 F_2^+ 心是由俘获一个电子的二个最近邻的的 F 心聚集成的 F_2 心经用激光或闪光灯辐照，使 F_2 心电离产生的。它在室温（300 K）是不稳定的，它的稳定性与掺杂的杂质和电离辐照的方法有关。F_2^+ 心能级的计算是按嵌入介质中的 H^+ 模型进行的。图 6.10-41 为 F_2^+ 色心的能级简图。图的左边是吸收过程，图的右边表示了荧光过程。σ 偏振 $1s\Sigma_g\rightarrow2p\pi_u$ 光学跃迁对应于 LiF：F_2^+ 77 K 时峰值为 645 nm 的吸收带。π 偏振 $1s\Sigma_g\rightarrow2p\pi_u$ 跃迁对应于峰值为 307 nm 的吸收带。

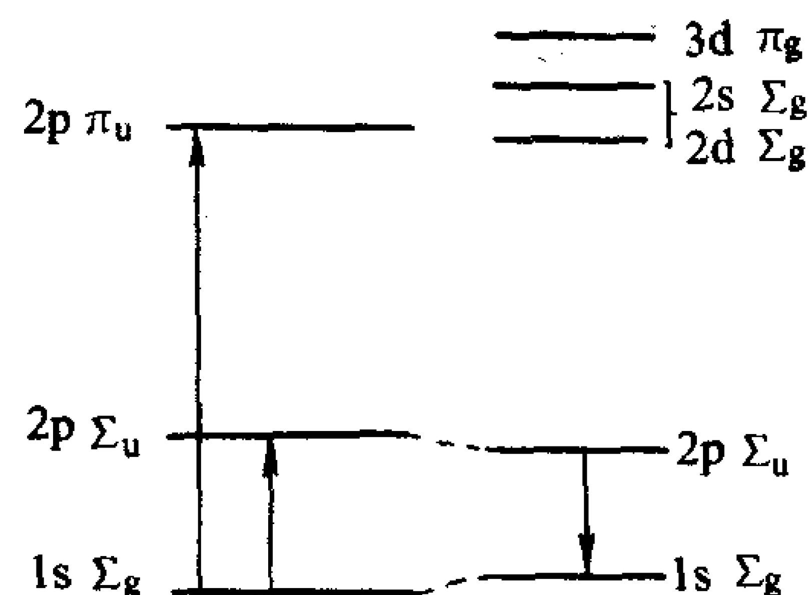


图 6.10-41 F_2^+ 色心的能级简图

用 645 nm 吸收带光波激发 LiF：F_2^+，其荧光带峰值为 910 nm，衰减时间为 15 ns。645 nm 吸收带的半宽度为 3 500 cm^{-1}，910 nm 荧光带的半宽度为 2 350 cm^{-1}。

因为纯 F_2^+ 心是室温热不稳定的，所以 LiF：F_2^+ 激光运转一定要在着色以后立即进行。但是，采用二步光电离方法可以实现 LiF：F_2^+ 激光的室温输出。在二步光电离方法中，作为泵浦源的激光输出波长必须与 F_2 心和 F_2^+ 心的吸收带相重叠。这种 F_2 心的二步光电离方法可产生有激光作用的 F_2^+ 心，并能诱导 F_2^+ 心实现粒子数反转，最终实现激光输出。YAG：Nd 激光的二次谐波 532 nm 可以用作为 F_2 心二步光电离的激光泵浦源，因为 532 nm 与 F_2 和 F_2^+ 心吸收带重叠。这种 LiF：F_2^+ 激光称之为 LiF（$F_2\rightarrow F_2^+$）激光，是现阶段最好的 LiF：F_2^+ 激光。这种激光最主要的缺点是激光运转以后 F_2^+ 心的热衰变。第二个缺点是因为需要高的泵浦辐射功率密度才能诱导 F_2 心的二步光子电离，因此要把作为泵浦辐射的 532 nm 激光聚焦到 LiF：F_2^+ 晶体的内部，这样很容易引起 LiF 晶体或其他光学元件的损伤。

8.3 F_2^- 色心

F_2^- 色心是 F_2 心俘获一个电子构成的。在 LiF 晶体的色心中，F_2^- 心是可在室温运转的色心激光中最稳定的色心，因为它在 300 K 有非常高的热稳定和光稳定性能。它可用高剂量的 γ 射线对 LiF 晶体辐照而获得。室温 LiF：F_2^- 的吸收带峰值为 960 nm，半宽度为 1 694 cm^{-1}，与 LiF：F_2^+ 激光的调谐区相重叠。荧光带的峰值为 1 120 nm，半宽度为 1 371 cm^{-1}，室温荧光量子效率为 30%～50%，寿命为 55～100 ns。

F_2^- 心的热稳定性与掺杂杂质的浓度和辐照方法有关。少量 OH^- 掺杂于 LiF 晶体中可使 F_2^- 心稳定 10～15 年。除此而外，F_2^- 心对红外辐射也是很稳定的。但对高功率密度（200～300 MW/cm^2）红外激光（1 060 nm）的辐照，F_2^- 心将会被破坏。

从对 F_2^- 心二光子电离分析 F_2^- 心的基态估计低于 LiF 导带底的 2 8571 cm^{-1}（相应的波长为 350 nm）和 18 867 cm^{-1}（530 nm）之间。单光子电离的阈值估计是 26 315 cm^{-1}（380 nm）用 354 nm 或 1 064 nm 和 532 nm 双谐波的光辐照或泵浦 LiF：F_2^- 可使 F_2^- 心光电离成 F_2 心。

LiF：F_2^- 晶体的激光可通过 F_2^- 心的直接激发而实现，在这一过程中 F_2^+ 心首先被脉冲红宝石激光（690 nm）激发，然后被激发的 F_2^+ 心转换能量到 F_2^- 心，形成 F_2^- 荧光中心。在这过程中 F_2^+ 和 F_2^- 心产生了 880～1 200 nm 辐射。

用YAG：Nd的1 064 nm激光直接泵浦F_2^-心可实现连续和准连续LiF：F_2^-激光运转。此外，LiF：F_2^-晶体还可在1 670～1 310 nm波长范围实现调谐输出，也可实现535～655 nm波长范围二次谐波的调谐输出。利用F_2^-心在LiF晶体中的饱和吸收，LiF：F_2^-晶体还是一个被动Q开关材料。

LiF晶体通常用下降法（Bridgman法）技术生长。

9　其他重要的激光晶体

9.1　掺铬铝酸铍晶体（$BeAl_2O_4$：Cr^{3+}）

掺铬铝酸铍晶体也称金绿宝石或翠绿宝石，化学式为$BeAl_2O_4$：Cr^{3+}，其天然矿石是一种珍贵的装饰宝石。

铝酸铍（$BeAl_2O_4$）晶体属正交晶系，空间群为$D_{2h}^{16}-P_{mcn}$，晶格参数为$a=0.940\ 4$ nm，$b=0.547\ 6$ nm，$c=0.442\ 7$ nm。氧离子近似密排六方，Al^{3+}和Be^{2+}分别占据八面体格位和四面体格位。已经证明，当偏离精确的氧离子密排六方时，出现两类八面体配位，Al（Ⅰ）占据反对称格位，而Al（Ⅱ）占据镜像格位。尺寸较大的Al（Ⅱ）格位被Cr或Fe离子取代，图6.10-42为金绿宝石结构在（001）面上的投影图。表6.10-18为掺铬铝酸铍晶体的物理化学性能。

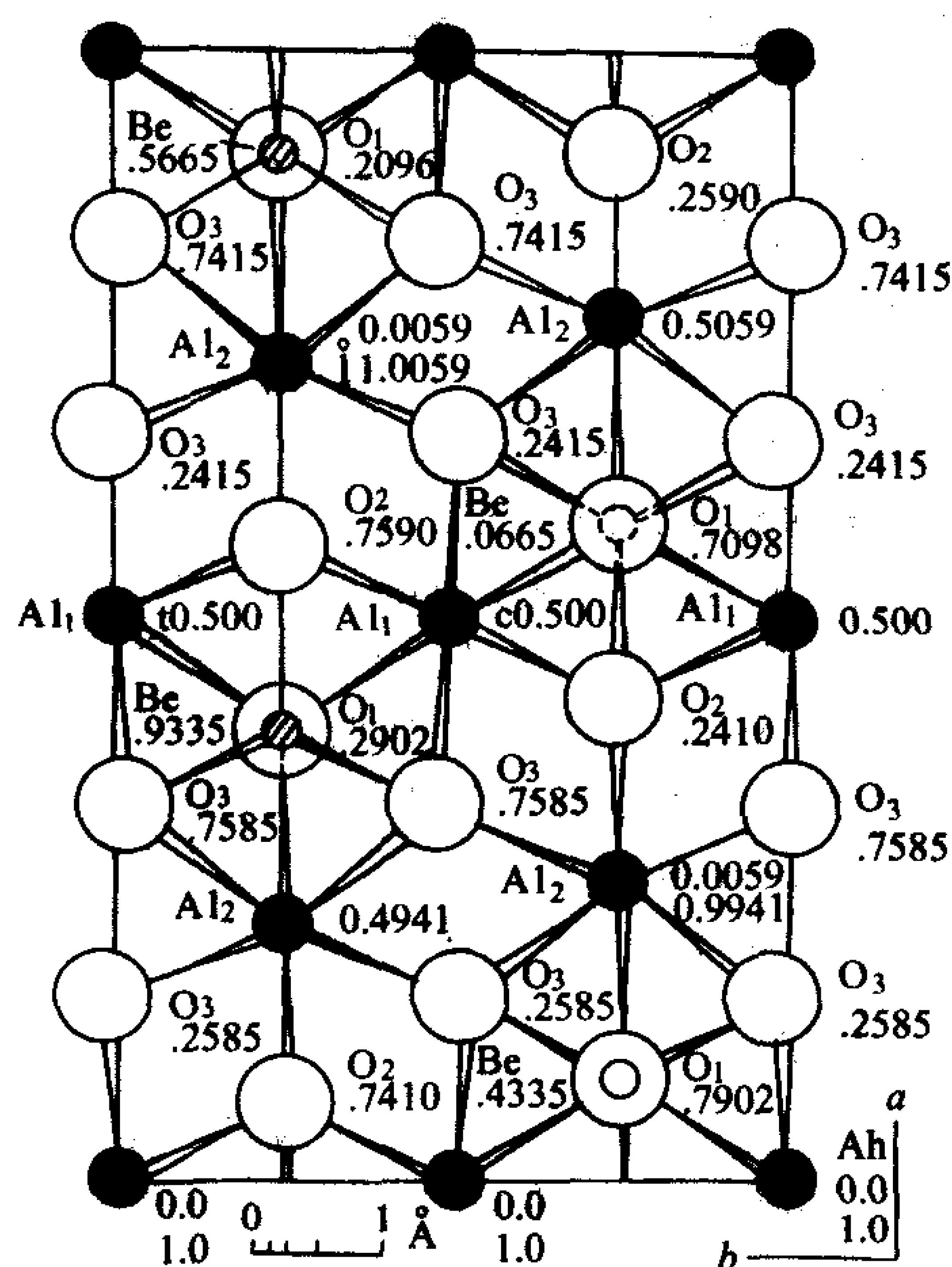


图6.10-42　金绿宝石结构在（001）面上的投影图

表6.10-18　掺铬铝酸铍晶体的物理化学性质

性质	指标
基质成分	$BeAl_2O_4$
晶系	正交晶系
晶体结构与空间群	金绿宝石，$D_{2h}^{16}-Pmcn$
激活剂	Cr_2O_3
熔点	1 870℃
沸点	—
硬度	莫氏硬度8.5 克氏硬度18～23 GPa
密度	3.69 g/cm³
热导率	0.23W/（cm·K）
热胀系数	9.11×10^{-6}/℃//n轴，8.1×10^{-6}/℃//b轴，11.4×10^{-6}/℃//c轴
折射率（钠线）	$n_a=1.746$，$n_\beta=1.748$，$n_\gamma=1.7516$
光性	双光轴，正光性，光轴角$2V=45°$

续表6.10-17

性质	指标
弹性模量	$C_{11}=4.32$，$C_{22}=4.64$，$C_{33}=5.11$，$C_{44}=1.45$，$C_{55}=1.52$，$C_{66}=1.42$（10^7N/cm）
透光波段	0.2～5 μm
荧光寿命（300 K）	0.3 ms
荧光量子效率	—
荧光线宽	2～5 Å
输出激光波长	7 010～8 250 Å

掺铬铝酸铍晶体中掺铬量为0.01%～0.4%（质量分数），在晶格中，铬原子的振动造成一组叠加在电子能态上的能级，即电子能态（通常是分裂的，不连续部分）$^4T_2$和$^4A_2$分裂成振动能级，造成一个发射波长可调谐的范围，使掺铬铝酸铍晶体在室温下具有输出波长连续可调的性能，波长调谐范围为700～818 nm。图6.10-43为掺铬铝酸铍晶体产生激光的电子振动能级示意图。

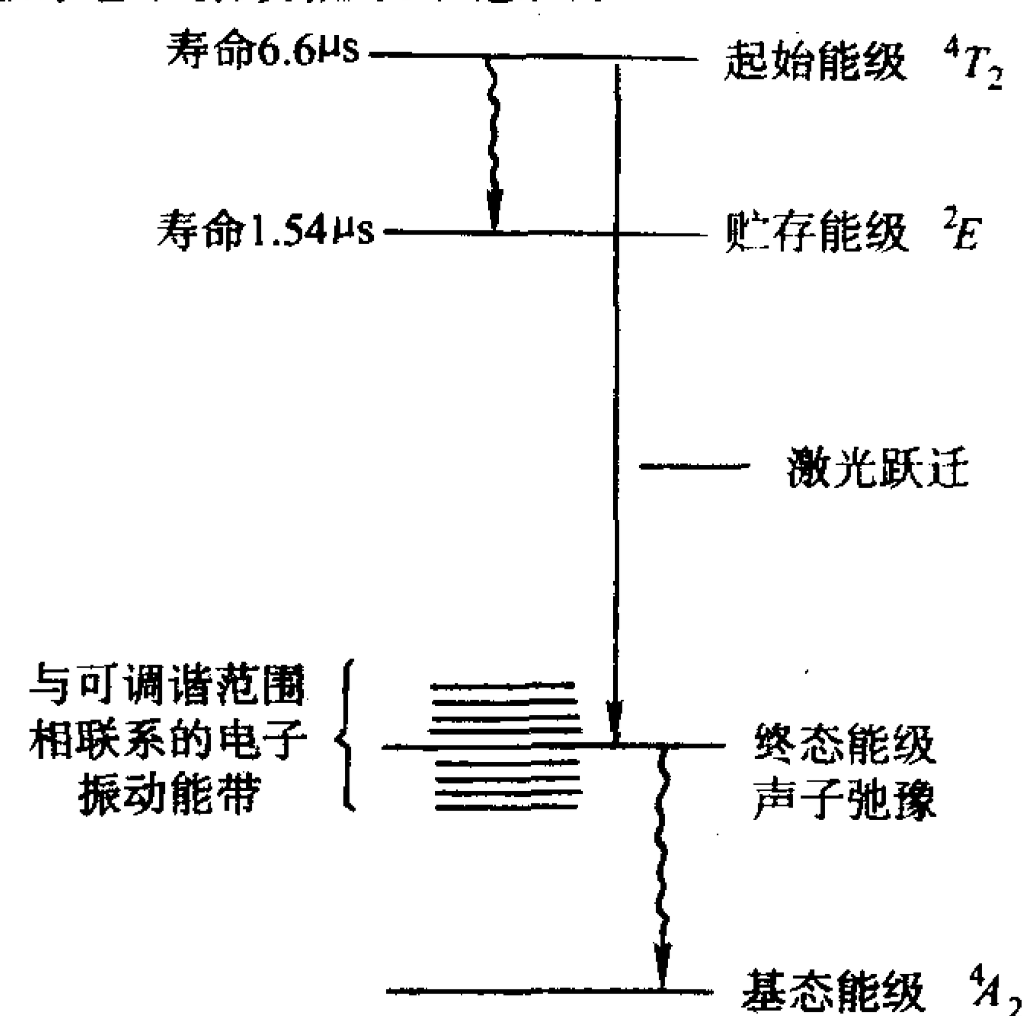


图6.10-43　BeAlO⁴：Cr^{3+}晶体产生激光的电子振动能级示意图

掺铬铝酸铍的吸收光谱与红宝石类似，泵浦带峰值在410 nm和592 nm附近，其荧光线为$R_1=680.4$ nm和$R_2=678.5$ nm。

在电子振荡激光器中，可以通过改变温度和插入色散元件（如棱镜、光栅、双折射晶体等）来改变振荡波长，其不调谐时的振荡输出的线宽为3 nm，调谐时线宽为0.2～0.5 nm，线宽明显变窄。专门建立的调谐激光器，输出线宽可为0.001 nm，激光输出的斜率效率超过5%。所以，掺铬铝酸铍晶体能像YAG：Nd^{3+}那样提供高的转换效率和平均功率，能像红宝石那样提供高的峰值功率输出，又能像染料激光那样实现调谐输出而使用又更简便。因此，掺铬铝酸铍晶体具有一定实际应用的价值。

掺铬铝酸铍晶体一般用提拉法技术生长。原料中BeO是有毒物质，在建立晶体生长的工艺过程中必须注意采取严格的安全防护措施。

9.2　氟磷酸盐晶体

氟磷酸盐晶体主要是指氟磷灰石晶体系列。其中最基础的氟磷灰石之化学名称为氟磷酸钙，化学式为$Ca_5(PO_4)_3F$（FAP）属六方晶系，具有磷灰石结构，空间群为$C_{6h}^2-P_{63/m}$，晶格常数为$a=0.936\ 97$ nm，$c=0.688\ 34$ nm；密度为3.2 g/cm³；熔点为1 700℃；莫氏硬度为5～5.5；折射率为$n_o=$

1.634，$n_e=1.631$；热导率为 0.02 W/（m·℃），热胀系数为 9×10^{-6}/℃。

20 世纪 60 年代 $Ca_5(PO_4)_3F$ 晶体曾被当作一个有实用前途的激光基质材料进行研究。掺钕 $Ca_5(PO_4)_3F$ 晶体（FAP：Nd^{3+}）的发射截面比 YAG：Nd^{3+} 晶体大三倍，然而它的热导率比 YAG：Nd^{3+} 小一个数量级。因此在实际应用中 FAP：Nd^{3+} 无法替代 YAG：Nd^{3+} 晶体。但是如果对掺镱氟磷酸钙（FAP：Yb^{3+}）和掺镱石榴石（YAG：Yb^{3+}）作类似的比较的话，情况就不一样，其理由有两点：①FAP：Yb^{3+} 的激光光谱性质优于 YAG：Yb^{3+}，FAP 无论作为 Yb 或 Nd 的掺杂基质，其发射截面是最大的，比 YAG：Yb^{3+} 大 3 倍，泵浦截面比 YAG：Yb^{3+} 大 4 倍。②用激光二级管泵浦 Yb 离子时，因为泵浦波长与激光输出波长非常接近，其量子缺陷低，所以减轻了热负荷，使 FAP 比较差的热性能这一特点就变得相对不重要。使氟磷灰石晶体系列在激光二极管泵浦的固态激光器中的应用变得有生命力。特别是掺镱氟磷灰石晶体系列。

氟磷灰石晶体系列包括氟磷酸钙［$Ca_5(PO_4)_3F$，FAP］，氟磷酸锶钙［$Ca_xSr_{5-x}(PO_4)_3F$，Cs－FAP］和氟磷酸锶（$Sr_5(PO_4)_3F$，S－FAP）。CS－FAP 是 Sr^{2+} 取代 FAP 中 Ca^{2+} 格位后生成的，依照 Sr^{2+} 取代 Ca^{2+} 格位的原子百分比的不同，可形成一系列的 Cs－FAP 化合物。如 Ca^{2+} 全部被 Sr^{2+} 取代，就形成 S－FAP 化合物。在氟磷酸钙晶体中有二种 Ca^{2+} 格位，Ca^{2+}（I）格位具有 Cs 对称性，Ca^{2+}（II）格位具有 C_{1h} 对称性。掺镱氟磷灰石晶体系列中，Yb^{3+} 优先进入 Ca^{2+}（II）格位形成 FAP：Yb^{3+}，CS－FAP：Yb^{3+} 和 S－FAP：Yb^{3+} 晶体。它们的光谱特性如下：

1）FAP：Yb^{3+}　图 6.10-44 和图 6.10-45 分别为 FAP：Yb^{3+} 晶体 π（$E/\!/C$）偏振和 σ 偏振（$E\perp C$）的吸收和发射光谱。FAP：Yb^{3+} 的主要吸收带峰值为 905 nm，在 983 nm 处还有一个吸收峰，前者的吸收截面为 11×10^{-20} cm^2，线宽为 3 nm，而 983 nm 的吸收截面就比较小。所以，以 905 nm 激光二极管为泵浦源时，其主要发射带峰值为 1 043 nm 的宽带。比较图 6.10-44 和图 6.10-45，当入射光的电矢量 E 平行于晶体样品的光轴 C 时（$E/\!/C$），其吸收和发射截面都要比 $E\perp C$ 时的大。

图 6.10-46 为 FAP：Yb^{3+} 晶体的能级图，图中虚线为零声子线的劈裂。

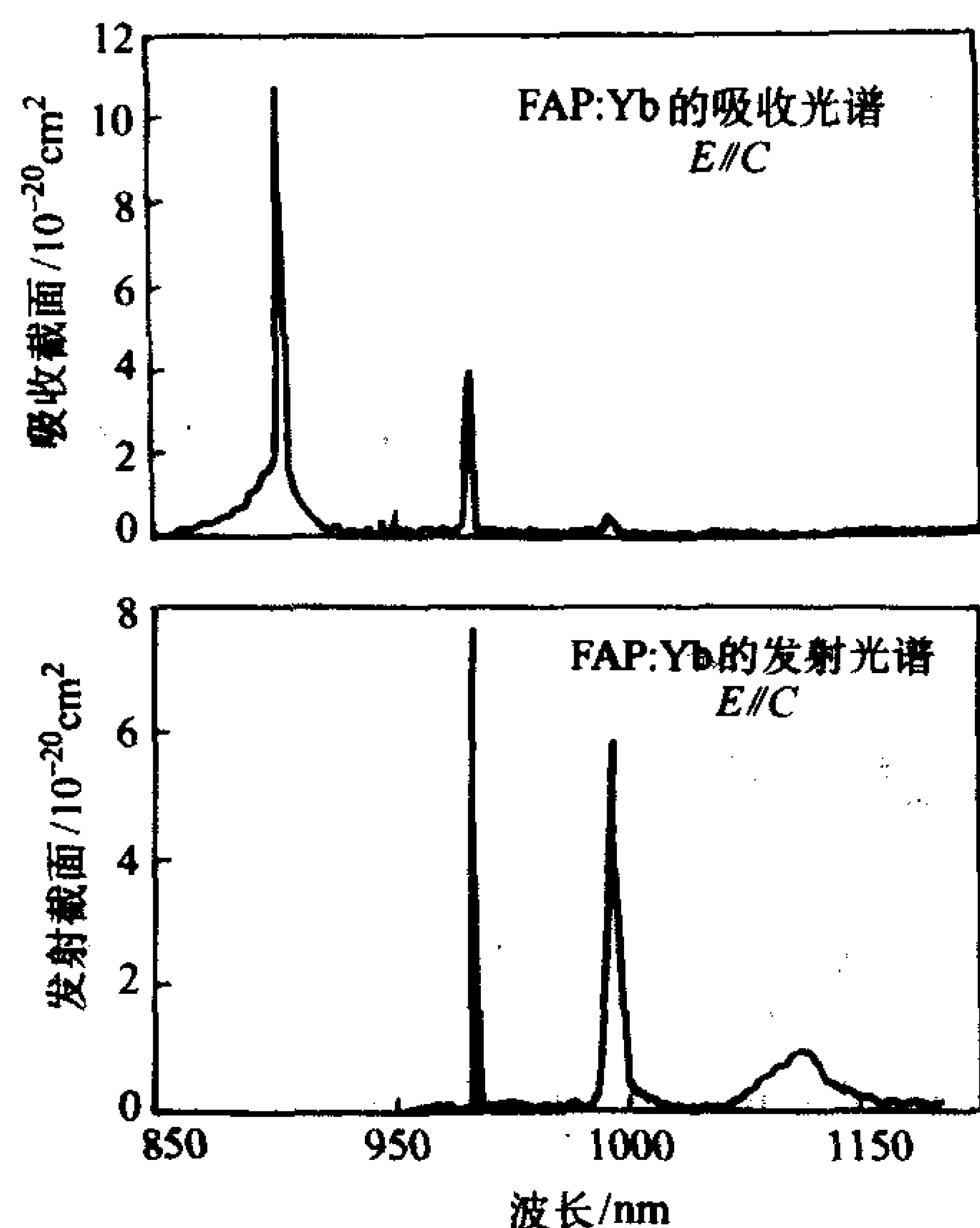


图 6.10-44　FAP：Yb^{3+} 晶体 $E/\!/C$ 时的吸收和发射光谱
泵浦带为 950 nm，发射带为 1 043nm

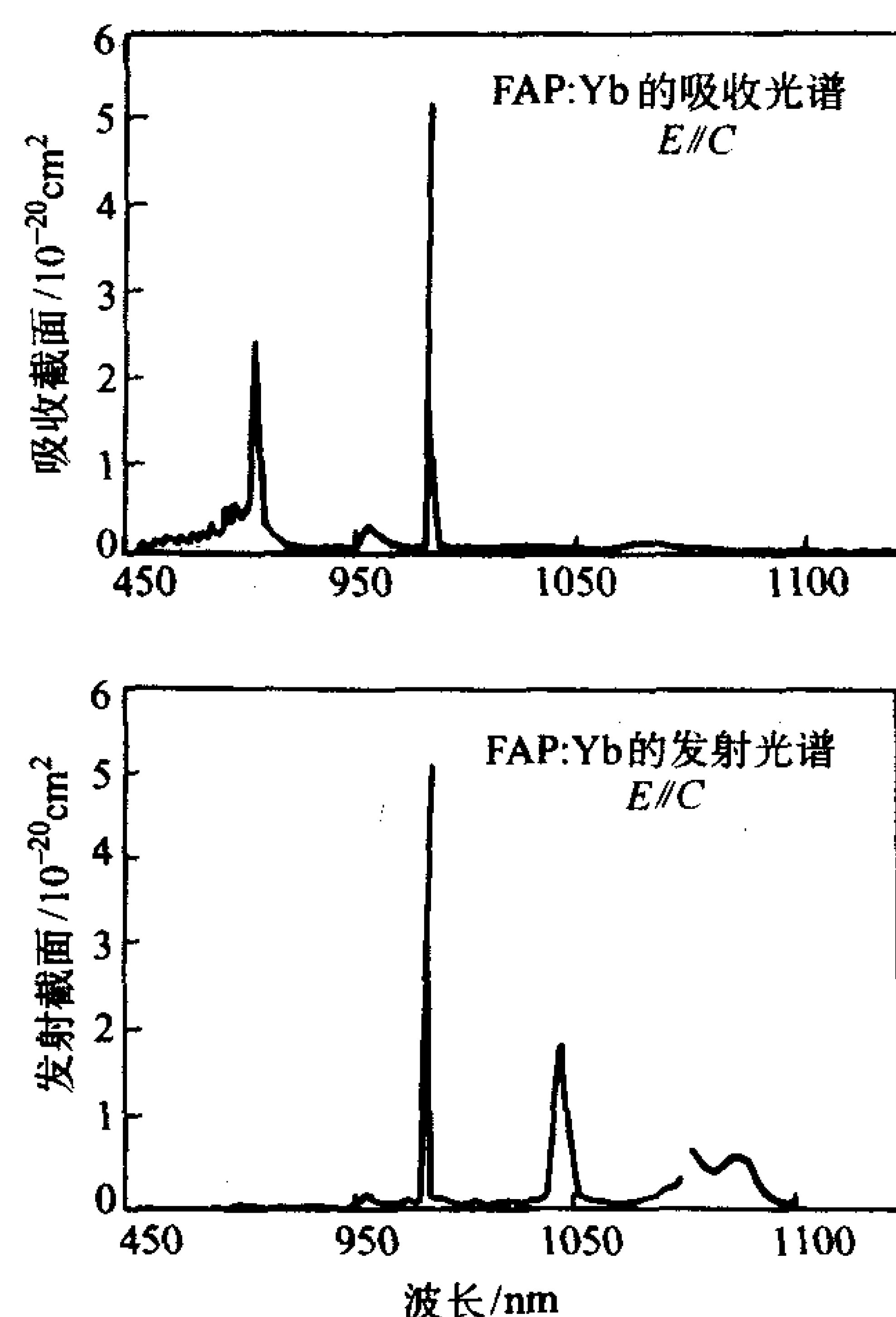


图 6.10-45　FAP：Yb^{3+} 晶体 $E\perp C$ 时的吸收和发射光谱

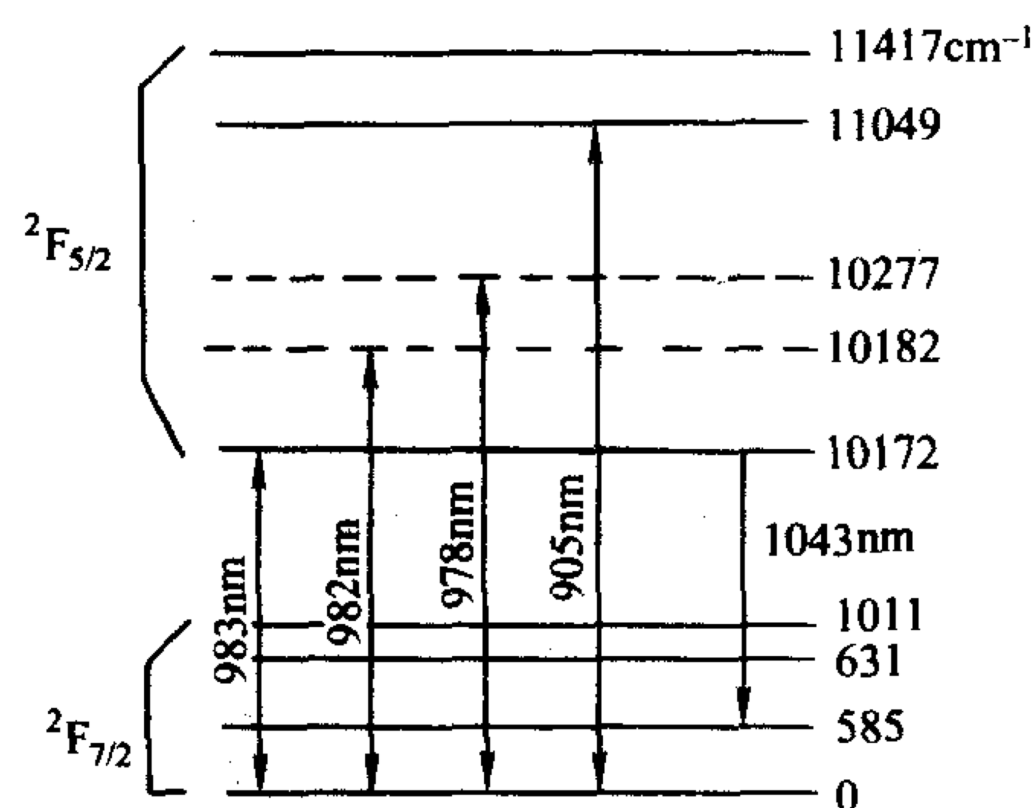


图 6.10-46　FAP：Yb^{3+} 晶体的能级结构

2）Cs－FAP　Yb^{3+} $Ca_5(PO_4)_3F$ 中的 Ca^{2+} 可被 Sr^{2+} 离子取代，按照 Sr^{2+} 取代 Ca^{2+} 的百分比可以形成一系列的 $Ca_{5-x}Sr_x(PO_4)_3F$ 化合物。Yb^{3+} 掺杂于这一系列材料时，其光谱性质（发射寿命、吸收和发射截面、泵浦线宽和饱和参数等）都会在一定范围内根据材料的组分而发生有规律的改变。因此，人们可以选择某一组分的材料所具有的光谱性质来满足特殊应用的要求。图 6.10-47 为 Yb^{3+} 在一组 $Ca_{5-x}Sr_x(PO_4)_3F$ 晶体中的吸收光谱。图 6.10-48 为相应的发射光谱。

由上述光谱可知含 Ca，Sr 磷灰石的吸收和发射光谱的峰值随 Sr 含量增加而明显减小，而带宽却增加。最小泵浦功率 I_{min} 也变小。但对激光二极管泵浦掺 Yb 氟磷灰石晶体的激光而言，泵浦带宽是一个非常重要的参数。

3）S－FAP　Sr^{2+} 完全取代 $Ca_5(PO_4)_3F$ 晶体中的 Ca^{2+} 成为氟磷酸锶晶体［$Sr_5(PO_4)_3F$，Sr－FAP］其物理和光学性质类似于 FAP。图 6.10-49 和图 6.10-50 分别为光的电矢量平行于光轴或垂直于光轴的吸收和发射光谱。其泵浦带为 899 nm，发射带为 1 047 nm。S－FAP：Yb^{3+} 的吸收和发射光谱有各向异性的特点，π 偏振（$E/\!/C$）吸收和发射均强于 σ 偏振（$E\perp C$）。取 π 偏振排布的器件设计，能使激光器获得最高的泵浦和发射效率。899 nm 的泵浦截面为 8.6×10^{-20} cm^2，1 047 nm 发射截面为 7.3×10^{-20} cm^2。表 6.10-15 归纳三种 Yb 氟磷灰石晶体和 YAG：Yb^{3+} 晶体的激光光谱特性。从对这些性质的比较中可知，S－FAP：Yb^{3+} 只需小的泵浦强

度就可达到阈值，其 $I_{min}=0.09\ kW/cm^2$，很容易用 InGaAs 激光二极管作为泵浦源来达到器件的设计要求。

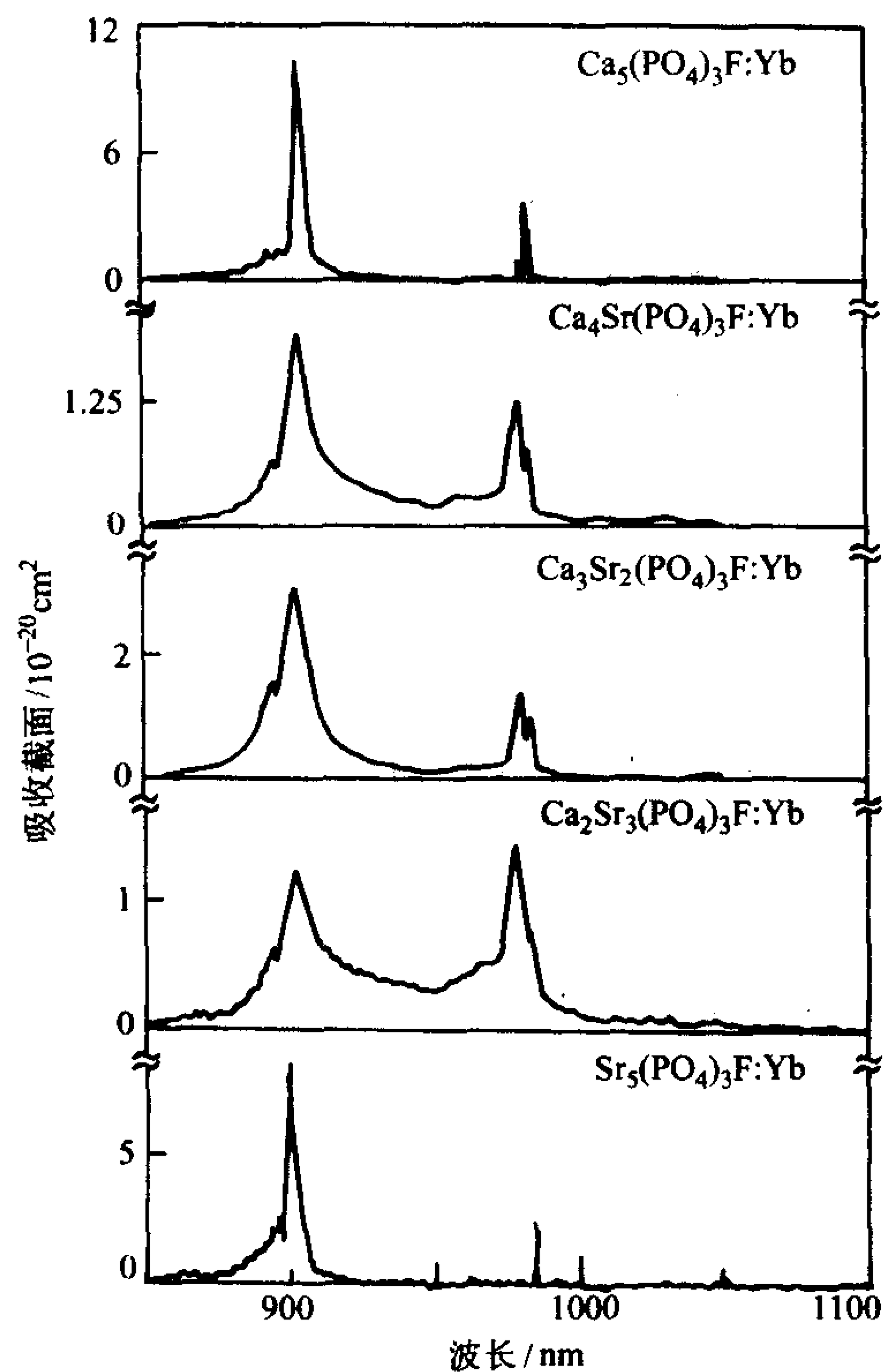


图 6.10-47 Yb^{3+} 在一组 $Ca_{5-x}Sr_x(PO_4)F$ 晶体中的吸收光谱

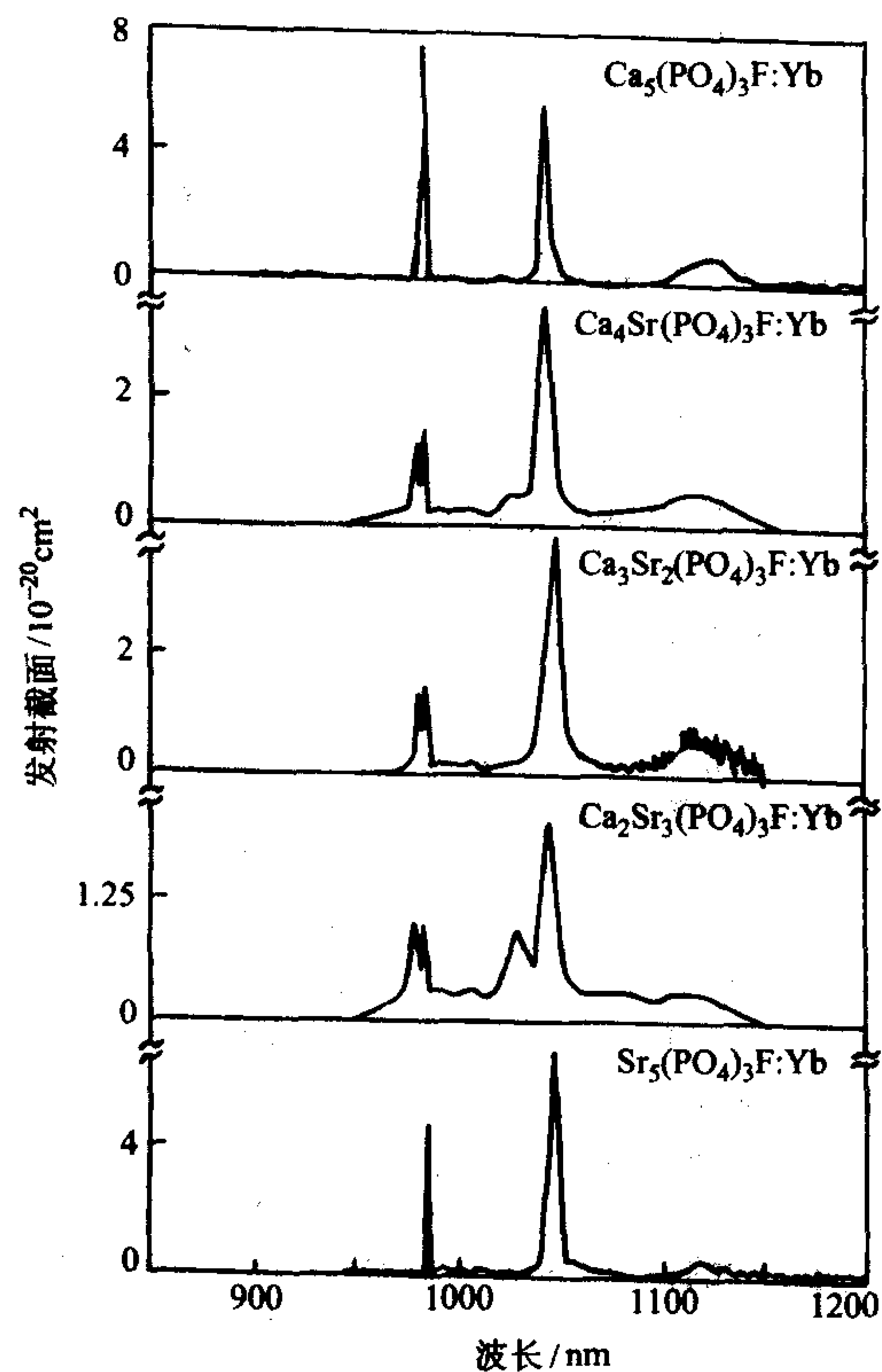


图 6.10-48 Yb^{3+} 在一组 $Ca_{5-x}Sr_x(PO_4)F$ 晶体中的发射光谱

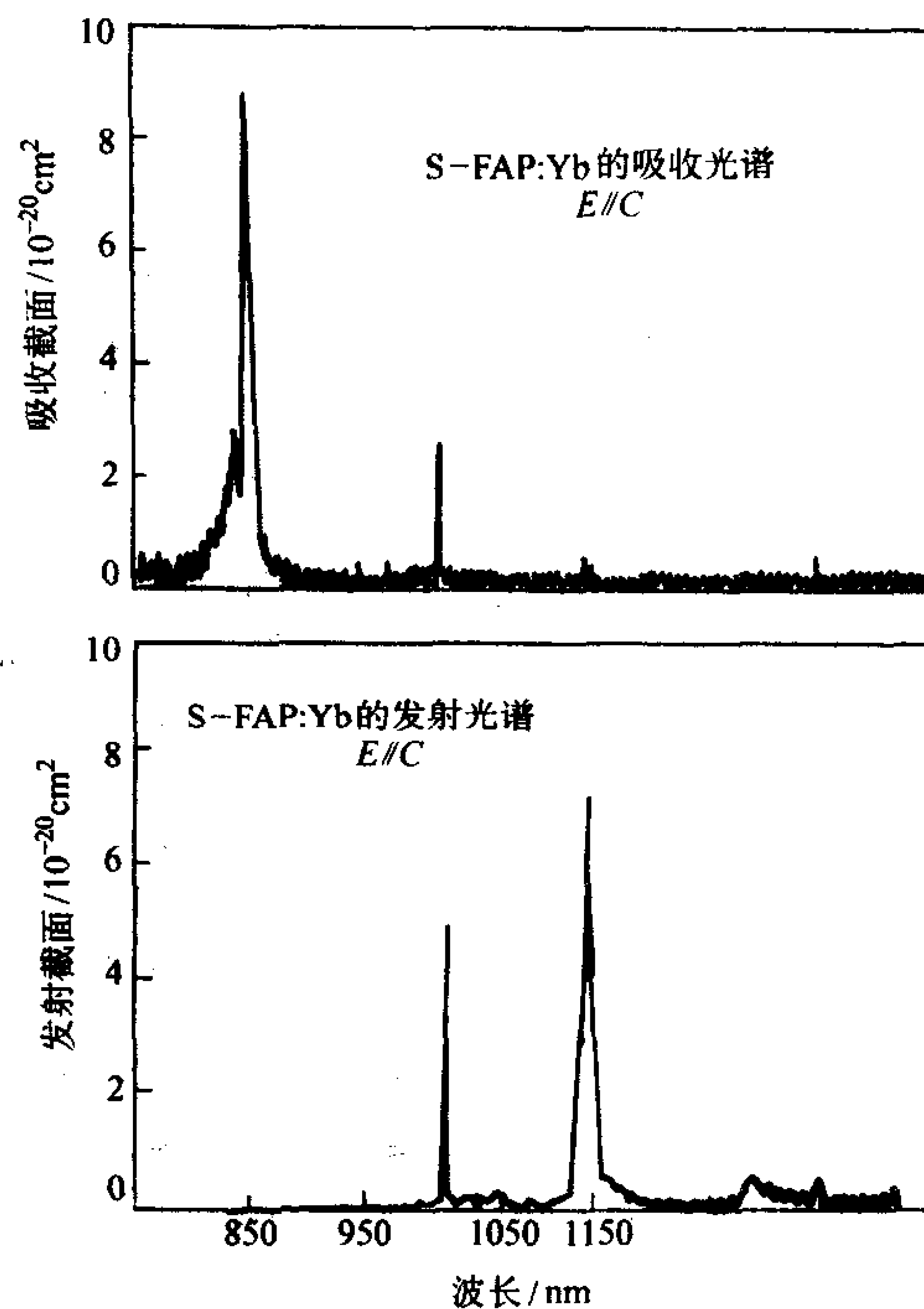


图 6.10-49 S-FAP: Yb^{3+} 晶体 $E/\!/C$ 时的吸收和发射光谱

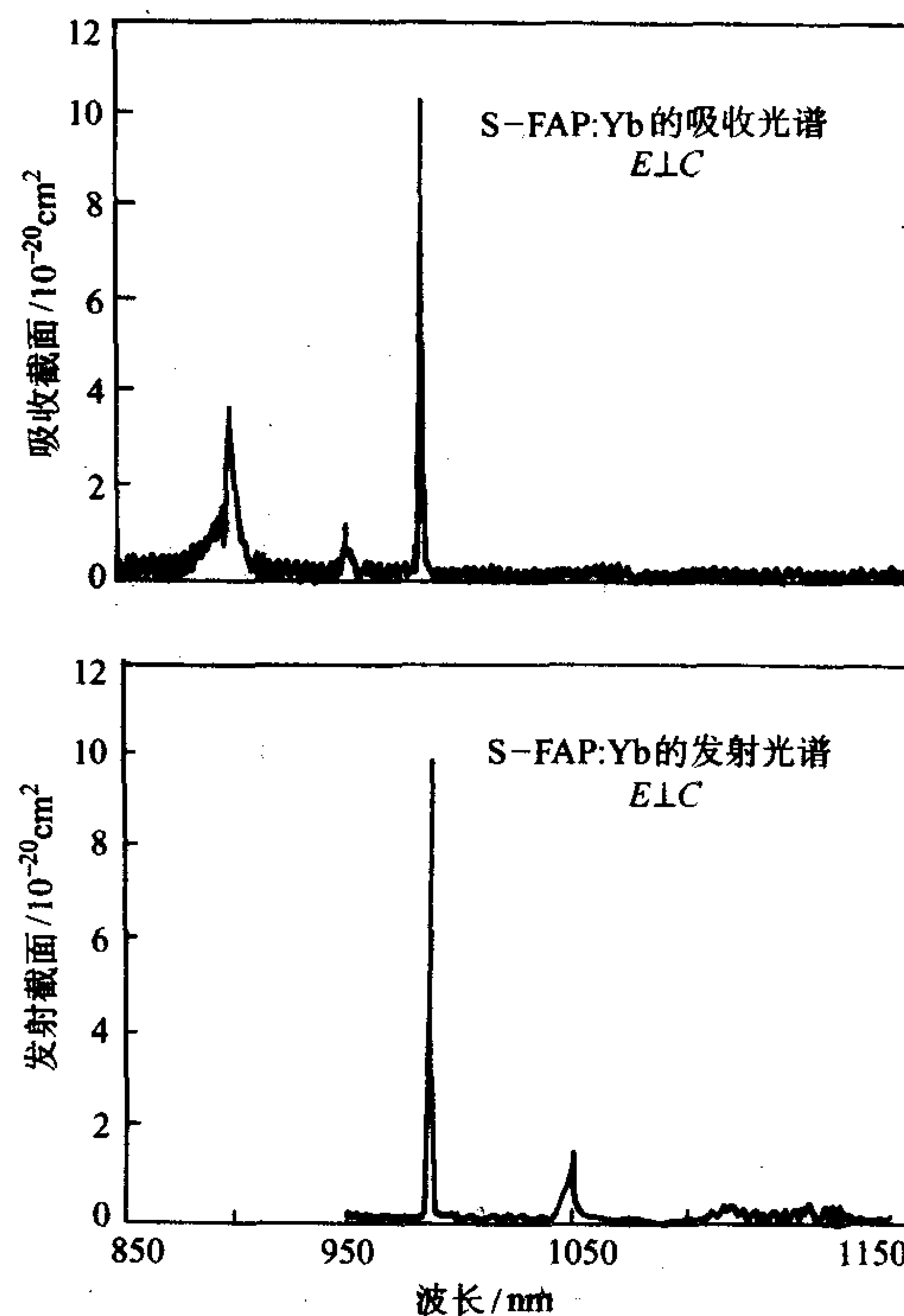


图 6.10-50 S-FAP: Yb^{3+} 晶体 $E\perp C$ 时的吸收和发射光谱

9.3 掺铬镁橄榄石晶体

镁橄榄石（forsterite）是橄榄石家族中的一员，化学式为 Mg_2SiO_4，是天然存在的宝石，属正交晶系，空间群为 Pbmn。一个镁橄榄晶体的单胞含 4 个 Mg_2SiO_4 分子，其晶格参数为 $a=0.476$ nm，$b=1.622$ nm 和 $c=0.599$ nm。掺铬镁橄榄石（Mg_2SiO_4：Cr^{3+}）是指用 Cr^{3+} 取代在二种八面体格位上的 Mg^{2+}，一种格位（M_1）具有反转对称中心（Ci），另一种格位（M_2）具有镜面对称（Cs）要素。Cr^{3+} 占有二种格位的比例为 $M_1:M_2=3:2$。

图 6.10-51 为室温 Mg_2SiO_4：Cr^{3+}（0.04%，摩尔分数）的荧光和吸收光谱。Mg_2SiO_4：Cr^{3+} 室温荧光光谱用氩离子激光 488 nm 激发，其荧光是覆盖 700～1 400 nm 范围的宽带发射，荧光寿命为 15 μs。Mg_2SiO_4：Cr^{3+} 的吸收光谱是二个峰值中心位于 740 和 460 nm 的相应于 Cr^{3+} 能级中 $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ 和 $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ 跃迁的宽带吸收。在 850 nm 和 1 150 nm 间的弱宽吸收带在激发谱中没有观察到，这表明这部分吸收不是 Cr^{3+} 引起，而是由存在于基质中的杂质离子吸收引起，如 Fe^{3+}。由图 6.10-51 可明显了解到这种背景吸收正好与 Mg_2SiO_4：Cr^{3+} 的重要发射波长区相重叠，这将会抑制在该波长区域的激光作用。因此，在晶体生长过程中必须考虑有害杂质离子对激光性能的影响。

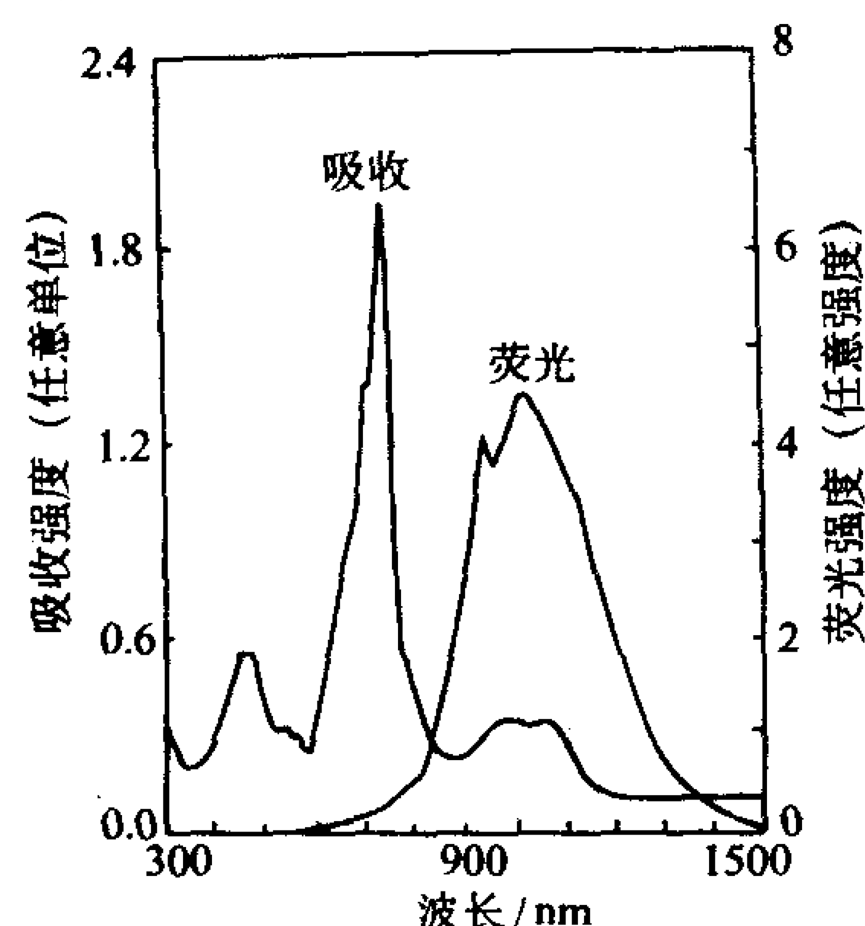


图 6.10-51 MgSiO₄：Cr³⁺ [0.04%（原子）] 的荧光和吸收光谱

Mg_2SiO_4：Cr^{3+} 晶体是可在近红外光谱区运转的一种重要的有实用价值的可调谐固态激光器的工作物质。用 532 nm 激光为泵浦源可实现峰值为 1 235 nm 的脉冲激光输出，线宽为 22 nm，其连续可调的波长范围为 1 167～1 345 nm。这种激光器的输出激光波可调范围连接并延伸了其他固态可调谐激光器（掺铬铝酸铍、掺铬翡翠和掺钛蓝宝石等）输出波长的调谐范围至近红外波段 1 345 nm。Mg_2SiO_4：Cr^{3+} 晶体大的荧光带宽通过锁模技术可实现超短脉冲激光输出。15μs 的荧光寿命也适合于有效的能量存储及实现 Q 开光运转。Mg_2SiO_4：Cr^{3+} 运转波长范围还有一个最明显的特点是 1 276 nm附近是材料零色散波长。这一特性的实际意义在于当它被用于光通讯时，可使材料色散减小到最小，可开发出光纤的最大信息容量。因此，可调谐波长范围覆盖近红外区连续运转的 Mg_2SiO_4：Cr^{3+} 激光有极重要的技术应用。用 1.064 μm 的 YAG：Nd^{3+} 连续激光为泵浦源可实现 Mg_2SiO_4：Cr^{3+} 连续激光输出。表 6.10-19 为 Mg_2SiO_4：Cr^{3+} 连续激光的性能。

表 6.10-19 Mg_2SiO_4：Cr^{3+} 连续激光的性能

性质	数值
激光峰值波长	1 244 nm
光谱宽带（FWHM）	12 nm
激光阈值	1.25 W
斜率效率	6.8%
有效发射截面	1.1×10^{-19} cm²
阈值翻转密度	2×10^{17} cm⁻³

Mg_2SiO_4：Cr^{3+} 晶体一般用提拉法技术生长。

9.4 掺铬氟铝酸盐晶体

掺铬氟铝酸盐晶体主要包括 $LiCaAlF_6$：Cr^{3+} 和 $LiSrAlF_6$：Cr^{3+} 晶体。是固体可调谐激光材料。它们都具有 Li_2ZrF_6 型结构，三个金属离子都处于畸变的 F 离子八面体格位，而掺入的 Cr^{3+} 将取代入 Al^{3+} 格位，形成激光发射中心。该结构中没有四面体格位，使这种基质材料更适合成为激光材料。因为，即使少量的 Cr^{3+} 进入四面体格位，它也会有强烈的吸收，从而形成严重的被动损耗。晶体结构中的 Ca^{2+} 格位可以掺入对 Cr^{3+} 有敏化作用的二价稀土离子。晶体结构中的相邻 Al^{3+} 格位并不分享 F 离子，因此减少了 Cr^{3+} 形成的交换耦合对，使晶体结构中只具有单一类型的 Al^{3+} 和简单的光谱特性。

$LiCaAlF_6$ 晶体属三方晶系，空间群为 $P\bar{3}1c$，晶格常数为 $a = 4.996$Å 和 $c = 9.636$Å，密度为 2.95 g/cm³，折射率为 1.387。图 6.10-52 为 $LiCaAlF_6$：Cr^{3+} 晶体的偏振吸收和发射光谱（π（$E /\!/ C$）σ（$E \perp C$）），Cr^{3+} 吸收光谱的基本特征是基态 $^4A_2$ 到 $^4T_2$ 和 $^4T_{1a}$ 的跃迁，吸收峰位于 16 000 cm⁻¹ 和 23 500 cm⁻¹ 的二个宽吸收带，位于 15 400 cm⁻¹ 和 16 400 cm⁻¹ 处的二个尖峰是 ^2E 和 $^2T_1$ 的激发态吸收。发射光谱是 $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ 之间的跃迁，峰值位置为 13 200 cm⁻¹，其半宽度为 2 000 cm⁻¹，荧光寿命为 175 μs，受激发射截面为 1.2×10^{-20} cm²。用 Kr 离子 647 nm 激光作为泵浦源可实现调谐范围为 720～840 nm 的激光输出。用激光二极管作为泵浦源 $LiCaAlF_6$：Cr^{3+} 与 $BeAl_2O_4$：Cr^{3+} 相比较有二个优点：①吸收系数对泵浦光的偏振要求不灵敏，有利于激光二极管纵向泵浦的偏振结合，减轻了激光二极管列阵侧向泵浦位置布局的限制，②对激光二极管输出波长（665～675 nm）的吸收比 $BeAl_2O_4$：Cr^{3+} 晶体强。

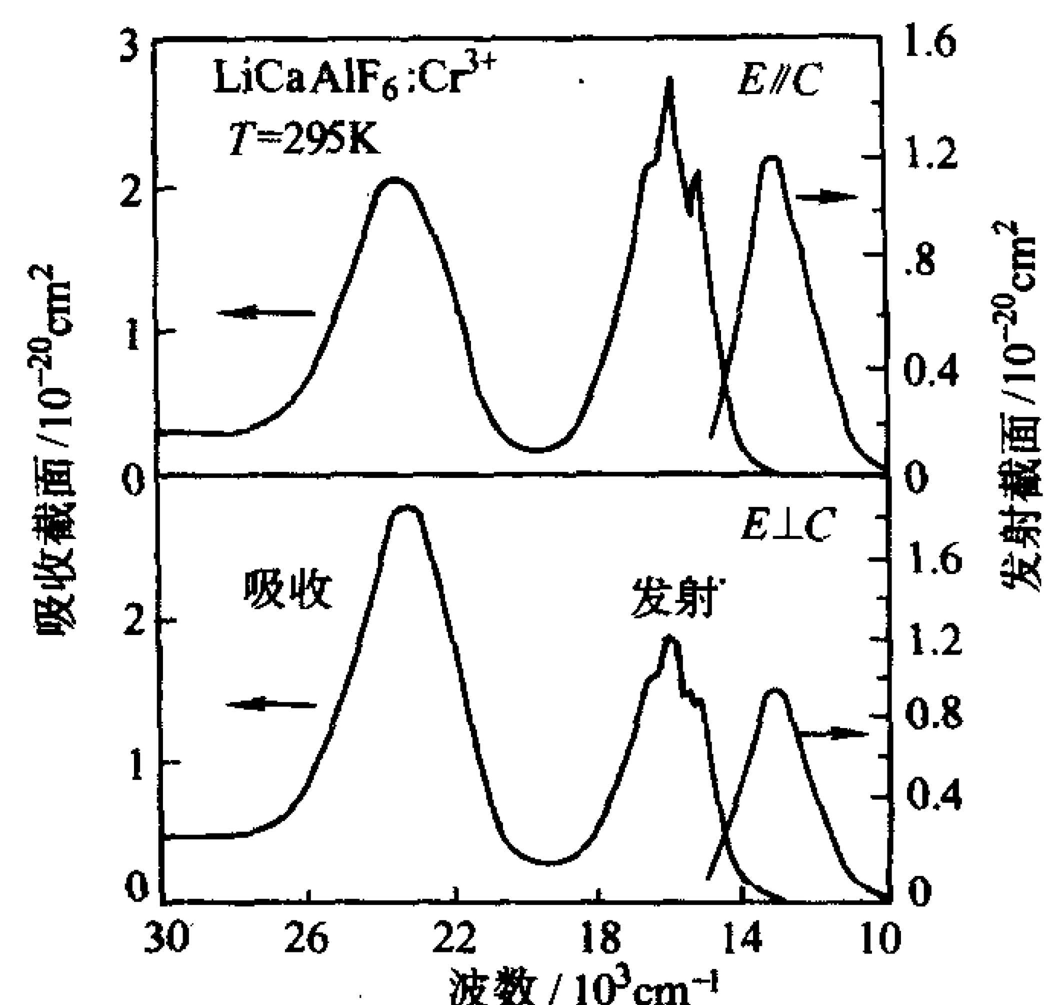


图 6.10-52 $LiCaAlF_6$：Cr^{3+} 晶体的偏振吸收和发射光谱

$LiSrAlF_6$ 晶体结构与 $LiCaAlF_6$ 晶体相同，单轴晶及有单一的 Al^{3+} 格位。图 6.10-53 为室温 $LiSrAlF^6$：Cr^{3+} 晶体偏振吸收和发射光谱 [π（$E /\!/ C$）σ（$E \perp C$）]。吸收光谱的基本特征是包括三个宽吸收带，从长波长到短波长分别代表 $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$，$^4T_{1a}$ 和 $^4T_{1b}$ 的跃迁，在 $^4T_2$ 带上的尖峰是 ^2E 和 $^2T_1$ 激发态吸收。在发射光谱中 π 偏振发射强于 σ 偏振发射。所以，在 $LiSrAlF_6$：Cr^{3+} 激光器中必须注意晶体的 c 轴方向应该垂直与激光腔的光轴方向。发射光谱是 $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ 之间的跃迁，峰值位置为 850 nm，荧光寿命为（67 ± 5）μs，受激发射截面为 5×10^{-20} cm²。由于它有三个宽吸收带，所以可以用氙闪光灯泵浦，输出激光的调谐范围为 780～1 000 nm。

比较 $LiCaAlF_6$：Cr^{3+} 和 $LiSrAlF_6$：Cr^{3+} 晶体的光谱性能，这二种材料可以互补，$LiCaAlF_6$：Cr^{3+} 的荧光寿命较长，储能性能较好，而 $LiSrAlF_6$：Cr^{3+} 晶体的可调谐范围宽且发射截面大，这二个晶体由于可采用激光二极管泵浦，高的储能和低的阈值可部分取代 Al_2O_3：Ti^{3+} 晶体。也由于它们具有

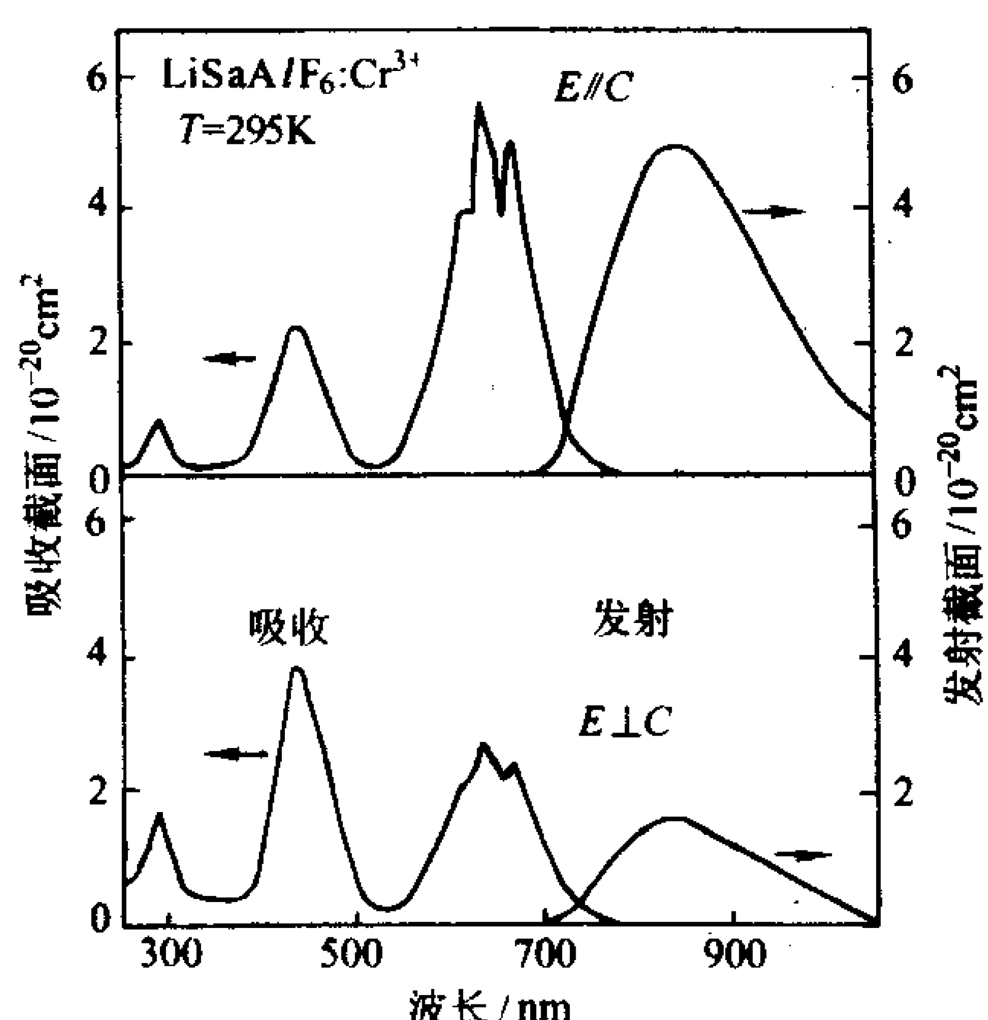


图 6.10-53 室温 $LiSrAlF_6$：Cr^{3+} 晶体的偏振吸收和发射光谱

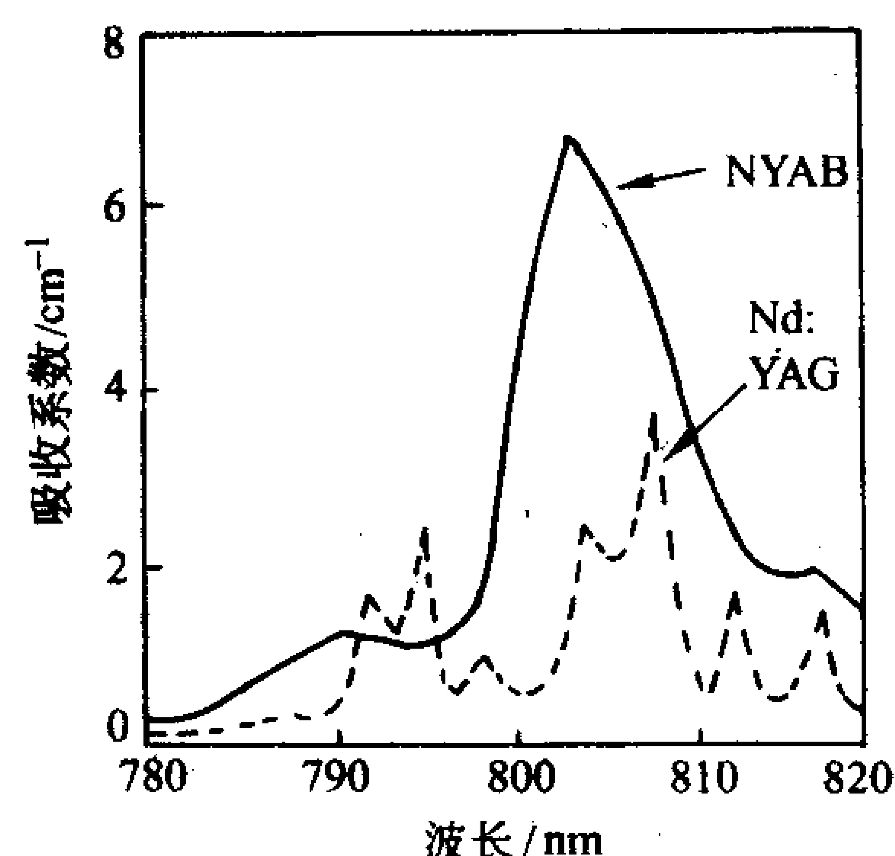


图 6.10-54 NYAB 和 YAG：Nd^{3+} 晶体吸收光谱比较

宽的吸收带，覆盖了 Xe 灯发射带，且荧光寿命高，因此可用作闪光灯泵浦的高功率放大介质。$LiCaAlF_6$：Cr^{3+} 和 $LiSrAlF_6$：Cr^{3+} 晶体低的非线性折射率特性使它们可应用于超短脉冲的高功率激光系统。如采用 $LiSrAlF_6$：Cr^{3+} 的多级放大，获得脉冲功率为 1.25 TW 和 8 TW，脉宽分别为 120 fs 和 90 fs 的激光输出。

10 自倍频激光晶体

10.1 四硼酸铝钇钕晶体

四硼酸铝钕［$NdAl_3$（BO_3）$_4$，NAB］是一种高增益，低阈值，物理化学性质好的激光晶体。由于它的激活离子 Nd^{3+} 的浓度高，但又不易产生浓度猝灭现象，因此可成为高效率微小型激光器的工作物质。四硼酸铝钇［YAl_3（BO_3）$_4$，YAB］晶体属三方晶系，空间群为 R_{32}，结构上无对称中心，具有非线性光学特性。当用 Nd^{3+} 部分取代 Y^{3+} 时，使（Nd_xY_{1-x}）Al_3（BO_3）$_4$ 具有激光和非线性二种特性，只要使激光输出方向和相位匹配角的方向相一致，就可能实现自激活自倍频的激光输出。但是，由于 Nd^{3+} 对 0.532 nm 光波有一定的吸收强度，因此为了实现（Nd_xY_{1-x}）Al_3（BO_3）$_4$ 对 1 064 nm 激光的有效倍频，必须要注意选择合适的 Nd^{3+} 取代 Y^{3+} 的浓度。使其既有较高的基波 1 064 nm 激光输出的能量，又能实现较高的自倍频转换效率。

能够实现自倍频效应的（Nd_xY_{1-x}）Al_3（BO_3）$_4$ 晶体中的 Nd^{3+} 的组分 x 可选择的范围为 0.04～0.1。1 064 nm 和 532 nm 波长的寻常光和非寻常光折射率 n_o（1 062 nm）= 1.755 3，n_e（1 062 nm）= 1.686 9；n_o（531 nm）= 1.780 8，n_e（531 nm）= 1.705 0，由此计算得到的相位匹配角为：θ（I）= 34°32′，θ（Ⅱ）= 50°34′，如果 $x = 0.2$，则因为钕浓度太高对 532 nm 绿光有强的吸收而不能实现 532 nm 的绿光输出，但能对 1 320 nm 基波光实现 660 nm 倍频红光的输出。图 6.10-54 为 NYAB 和 YAG：Nd^{3+} 的在 780～820 nm 范围的吸收光谱。由此吸收光谱可知 NYAB 比 YAG：Nd^{3+} 有更宽的吸收带，前者在 803.5 nm 处的吸收带宽为 6 nm，后者在 808.5 nm 处的吸收带宽为 0.5 nm。因此，自激发自倍频晶体 NYAB 适合于用激光二极管作为激发源，也可用可调谐染料激光器的 587.9 nm 作为选择激发波长。表 6.10-20 为 NYAB 晶体的基本性质。

NYAB 晶体一般用助熔剂法技术生长，不易得到大尺寸，晶体长度在 10～20 mm 之间已经是相当可观，因此它适宜用激光二极管作为泵浦源输出绿光便携式激光器的工作物质。

表 6.10-20 NYAB 晶体的基本性质

化学式	$Nd_xY_{1-x}Al_y$（BO_3）$_4$
空间群	R_{32}
Nd^{3+} 格位的点群	D_3
Nd^{3+} 浓度	2.23×10^{23} 离子/cm³（对 x = 0.04）
莫氏硬度	8
折射率	
1 062 nm	n_0 = 1.755 3　n_e = 1.686 9
531 nm	n_0 = 1.780 8　n_e = 1.707 5
相位匹配角	
Ⅰ型	34°32′
Ⅱ型	50°34′
d_{ij} 系数	d_{11} = 1.7（pm/V）= 3.9 × d_{36}（KDP）
有效 SHG 系数	
Ⅰ型	$d_{有效}$ = 1.43 pm/V
Ⅱ型	$d_{有效}$ = 0.67 pm/V
$^4F_{3/2}$ 的荧光寿命	50 μs
1.062 μm 荧光线宽	18 cm⁻¹
发射截面/10⁻¹⁹cm²	
1 062 nm	10
1 320 nm	2
离散角	41.3mrad
吸收系数（x = 0.04）/cm⁻¹	1.39（531 nm）
	6.82（1 062 nm）
吸收带	804±3 nm

10.2 掺钕三硼氧酸钆钙晶体（Ca_4GdO（BO_3）$_3$：Nd^{3+}，GdCOB：Nd^{3+}）

Ca_4GdO（BO_3）$_3$（GdCOB）晶体是通式为 Ca_4RO（BO_3）$_3$ 稀土硼氧酸钙族中的一个化合物。可由高温固相反应合成一系列的 Ca_4RO（BO_3）$_3$ 化合物（R = La，Nd，Sm，Gd，Y）。

GdCOB 属单斜晶系，双轴晶，空间群为 Cm，晶格常数为 a = 0.809 5（7）nm，b = 1.610 8（6）nm，c = 0.355 8（8）nm 和 β = 101.26°，一个晶胞中有二个分子。与氟硼酸钙［Ca_5（BO_3）$_3F$］有相同结构，与氟磷灰石结构［Ca_5（PO_4）$_3F$］有关。

有二种类型的 Ca^{2+} 占有畸变的八面体格位。所有的八

面体与三角形的 BO_3 共顶形成三维网状结构。有二种三重配位的 B 格位，B（1）和 B（2）平面的硼氧环近似平行于（001）面。

Gd^{3+} 处于镜面对称，处于具有 Cs 对称性之畸变的八面体中。四个氧离子与 BO_3 基团分享。

GdCOB 在紫外区到近红外区有宽的透过范围。紫外吸收边为 320 nm，近红外区的透过范围延伸到 2 600 nm，比 KDP 宽。在 320 ~ 2 600 nm 范围的光子透过率为 82%，与 BBO 和 LBO 相当。Gd^{3+} 在 200 ~ 320 nm 紫外区有三组吸收线。第一组出现在 240 ~ 260 nm 范围是 $^8S_{7/2} \to {}^6P_J$ 跃迁。在 2 600 ~ 6 000 nm 范围内有三个峰值分别位于 2 718，2 900 和 3 245 nm 的吸收峰，这些吸收峰使透过率降低了 75%，这种吸收可能与 OH 基团有关，其吸收强度还与偏振方向有关，在 $E/\!/X$，$E/\!/Y$，$E/\!/Z$ 三个偏振吸收中，$E/\!/X$ 的偏振吸收系数最小。GdCOB 晶体在 3 700 ~ 4 170 nm 范围是不透明的，但在 4 875 ~ 5 880 nm 范围有 40% 的透过率。

GdCOB 晶体可以在三个结晶物理学平面 XY，YZ，ZX 方向对 0.830 ~ 2.7 nm 光波范围实现 I 类和 II 类位相匹配。只有 I 类位相匹配才能使 1.069 μm 基波产生二次谐波，在 XY 面上的位相匹配角 $\theta = 90°$，$\varphi = 45.99°$，在 ZX 面上的相位匹配角 $\theta = 19.68°$，$\varphi = 0°$。

用 GdCOB 对 1.2 μm 产生二次谐波的非线性系数在 1.0 pm/V 和 0.2 pm/V 之间，它们分别是沿 ZX 平面 I 类位相匹配方向和沿 YZ 平面 II 类位相匹配方向测得的结果。所以，GdCOB 的非线性性能与 LBO 相当，是 KDP 的 2 倍，KTP 的一半。GdCOB 对二次谐波 532 nm 的损伤阈值约为 1 GW/cm^2，对基波 1.064 μm 的损伤阈值要高于 1 GW/cm^2，沿 XY，ZX 和 YZ 平面的离散角分别为 10 mrad，13mrad 和 3.2 mrad。比 BBO 小一个数量级。所以，GdCOB 是一个离散角小，损伤阈值高，非线性性能好，不潮解而又可能获大块晶体的一个性能良好的非线性光学材料。

而 GdCOB 晶体结构中为能发射 1 μm 波段激光的 Nd^{3+} 或 Yb^{3+} 提供了合适的格位，Gd^{3+} 格位可部分地被 Nd^{3+} 或 Yb^{3+} 离子取代，使 $Ca_4Gd_{1-x}Re_xO(BO_3)_3$（GdCOB：$Re^{3+}$）（Re：$Nd^{3+}$ 或 Yb^{3+}）成为自倍频激光工作物质。

为了考察半导体泵浦 GdCOB：Nd^{3+} 晶体自倍频激光输出的特征，图 6.10-55 为室温 490 ~ 550 nm 和 770 ~ 850 nm 范围 $Ca_4Gd_{1-x}Re_xNdO(BO_3)_3$（$x = 0.04$）晶体偏振吸收光谱。比较诸吸收光谱 E//X 的吸收最强。表 6.10-21 列出了 GdCOB：Nd^{3+} 在 532 nm 和 800 nm 的跃迁截面。当 Nd^{3+} 掺杂浓度为 4% 时（$x = 0.04$），532 nm 的吸收系数为 0.41 cm^{-1}，这比掺杂相同 Nd^{3+} 离子浓度的 $YAl_3(BO_3)_4$ 晶体的吸收弱 2 倍。所以，GdCOB：Nd^{3+} 是一个对基波 1.064 μm 自倍频的优良材料。掺杂 Nd^{3+} 浓度为 $2.2 \sim 8.8 \times 10^{19}$ 离子/cm^3 时的荧光寿命为 98 μs。掺杂离子浓度为 13.5×10^{20} 离子/cm^3 时的荧光寿命为 40 μs，图 6.10-56 为 GdCOB：Nd^{3+} 晶体的荧光寿命随掺杂浓度的变化规律。

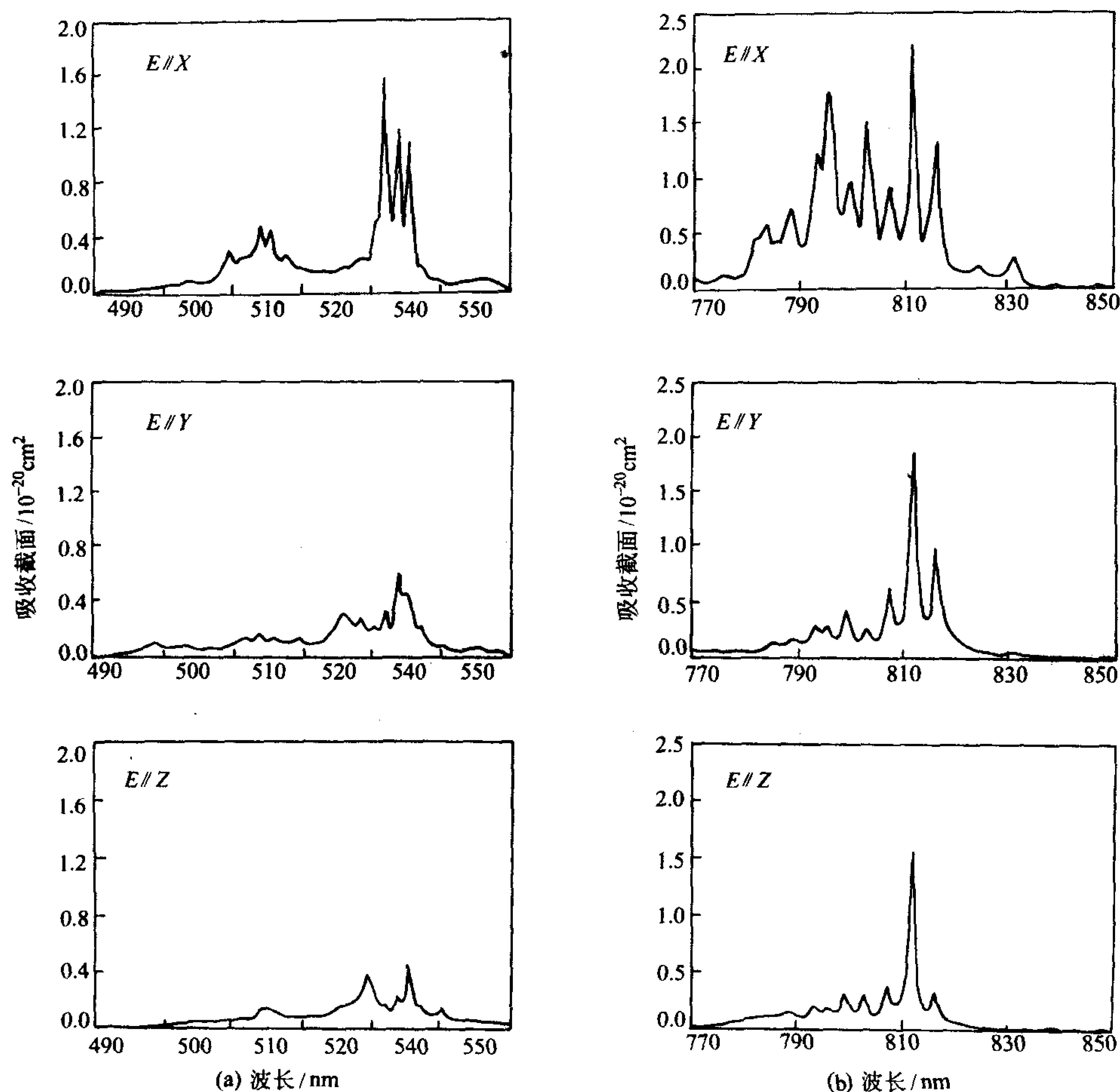


图 6.10-55　$Ga_4Gd_{1-x}Nd_xO(BO_3)_3$（$x = 0.04$）晶体的偏振吸收光谱

表 6.10-21 GdCOB：Nd^{3+} 在 530 nm 和 800 nm 附近的吸收截面

波长/nm	$\sigma_x/10^{-20}$ cm²	$\sigma_y/10^{-20}$ cm²	$\sigma_z/10^{-20}$ cm²
811	2.23	1.57	1.86
530	0.27	0.31	0.17

用与 GdCOB：Nd^{3+} 吸收相匹配的 811 nm 激光激发 GdCOB：Nd^{3+} 可实现 1.06 μm 激光输出，表 6.10-22 为 GdCOB：Nd^{3+} 晶体线性和非线性光学性质，由表中数据可知 GdCOB：Nd^{3+} 晶体对 1.06 μm 基波只能实现 I 类相位匹配，只要按正确的位相匹配角切割及磨制晶体，利用与输入 1.06 μm 激光相同的激光腔，在 *XY* 面传输就可实现有效的 GdCOB：Nd^{3+} 晶体激光自倍频输出。

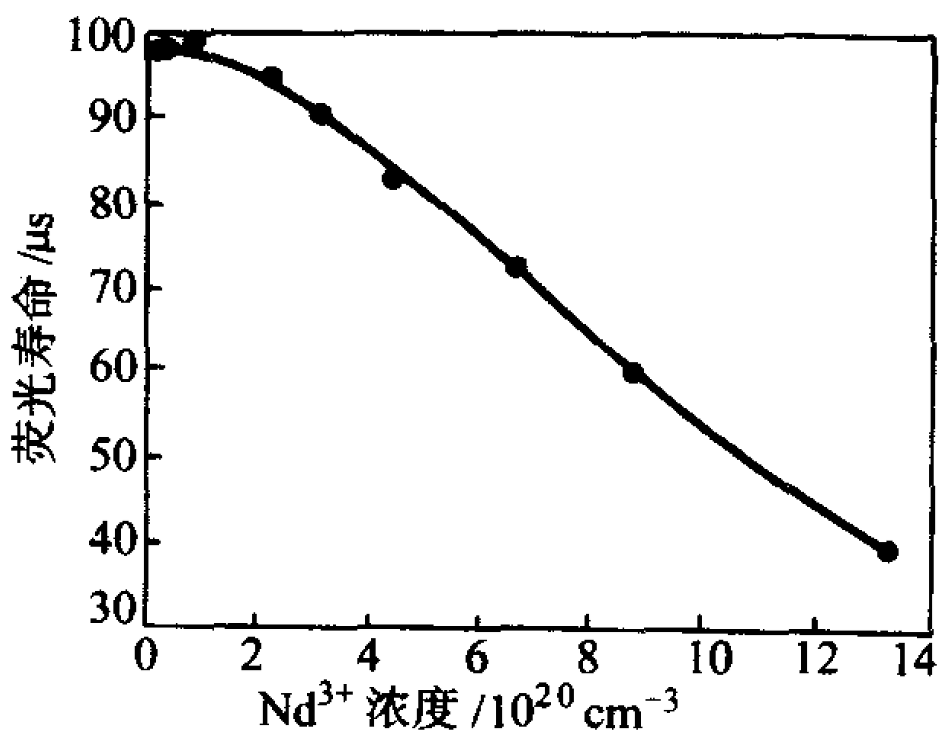


图 6.10-56 GdCOB：Nd^{3+} 晶体的荧光寿命随掺杂浓度的变化规律

表 6.10-22 GdCOB：Nd^{3+} 和 NYAB 晶体的线性和非线性光学性质

性质	NYAB	Nd：GdCOB
化学式	$Nd_xY_{1-x}Al_3(BO_3)_4$	$Ca_4Gd_{1-x}Nd_xO(BO_3)_3$
点群	32	m
晶体生长方法	助熔剂法	引上法
晶格参数	$a=b=0.9293$ nm $c=0.7245$ nm	$a=0.8095$ nm，$b=1.6018$ nm，$c=0.3558$ nm
Nd^{3+} 浓度	1.9×10^{20} cm^{-3}	1.8×10^{20} cm^{-3}
发射截面	2×10^{-19} cm²	$\sigma_x=4.2\times10^{-20}$ cm²，$\sigma_y=2.1\times10^{-20}$ cm²，$\sigma_z=1.9\times10^{-20}$ cm²
吸收系数		
0.530 μm	0.94 cm^{-1}	0.41 cm^{-1}
0.810 μm	5.03 cm^{-1}	1.78 cm^{-1}
1.060 μm	0.04 cm^{-1}	0.02 cm^{-1}
荧光寿命（1.060 μm）	60 μs	98 μm
荧光线宽（1.060 μm）	9 nm	2 nm
非线性系数（d_{eff}）	Ⅰ型：1.27 pm/V Ⅱ型：0.073 pm/V	Ⅰ型（ZX 平面）：1 pm/V Ⅰ型（XY 平面）：0.5 pm/V
位相匹配角（1.060 μm）	Ⅰ型：$\phi=0°$，$\theta=32.9°$ Ⅱ型：$\phi=90°$，$\theta=46°$	Ⅰ型（ZX 平面）：$\phi=0°$，$\theta=19.7°$ Ⅰ型（XY 平面）：$\phi=90°$，$\theta=46°$
接收角	$\beta=8.7$ mrad cm	$\beta=2.2$ mrad cm
硬度（Mohs）	8	6.5

与 NYAB 自倍频晶体相比较，GdCOB：Nd^{3+} 的非线性系数小 NYAB 晶体，但是 NYAB 晶体对 532 nm 的吸收比 GdCOB：Nd^{3+} 大二倍（相同的掺杂浓度）。所以 GdCOB：Nd^{3+} 的自倍频效率比 NYAB 高。此外，GdCOB：Nd^{3+} 晶体是一致融熔化合物，用提拉法容易得到大尺寸，光学质量高的晶体，硬度与石英晶体相当，所以它比 NYAB 更适合于实际应用。用激光二极管泵浦 GdCOB：Nd^{3+} 晶体，实现 $^4F_{3/2}\rightarrow{}^4I_{9/2}$ 跃迁，可实现 946 nm 基波的自倍频激光 473 nm 蓝光输出。

编写：潘守夔（中国科学院上海光学精密机械研究所）

第 11 章　闪 烁 晶 体

闪烁晶体广泛应用于高能物理、核物理、空间物理和石油勘探，近年来又拓宽应用在核技术领域及医药方面的 CT，特别是在正电子发射断层扫描仪（PET）中得到了应用，其用量迅猛增加。

1　闪烁晶体在高能物理上的应用

20 世纪 80 年代锗酸铋（$Bi_4Ge_3O_{12}$，简称 BGO）晶体在高能物理核技术领域中的应用引起了科学家的高度重视。作为西欧核子研究中心（CERN）的首选闪烁晶体材料，建立了世界上第一座最大的正、负电子对撞 LEP 的轻粒子探测器，其用量约十余吨。

现有粒子物理学的标准模型（standard model）是以夸克、轻子作为基本粒子，以弱电统一和量子色动力学理论为主要框架建立起来的。该模型预言了 62 种基本粒子的存在，除希格斯（Higgs）粒子外的其他粒子都已经被实验所证实。因此如果能够寻找到希格斯粒子存在的实验证据，对研究电弱对称破缺（electroweak symmetry breaking）机制，完善粒子物理学理论有重大意义。根据基本粒子的标准模型，希拉斯粒子应在三个能区出现，即：①Higgs→2photons（MH < 140 GeV）；②Higgs→4 leptons（140 GeV < MH < 700 GeV）；③Higgs→2 leptons + 2jets（MH > 500 GeV）。为寻找希拉斯粒子，欧洲核子研究中心（CERN）的科学家在正负电子对撞机 LEP（已于 2000 年 11 月关闭）上进行了大量实验，最终数据分析结果表明，实验中没有发现希格斯粒子存在的证据。为此，部分科学家对希格斯粒子是否存在产生了怀疑，认为对现有的标准模型需要进行修正，但更多的科学家则寄希望于欧洲核子研究中心正在兴建中的大型强子对撞机 LHC（Large Hadron Collider），它可以在更高能量水平上进行寻找希格斯粒子的实验。

LHC 是一台束流能量高达 14 TeV 的超高能量的质子-质子对撞机，其建造的主要目标之一就是寻找希格斯粒子。紧凑型 μ 介质螺旋探测器——CMS（Compact Muon Solenoid）是 LHC 上使用的高性能通用探测器之一，图 6.11-1 是 μ 介质螺旋探测器，它将用于探测质子-质子对撞后产生的光子、电子、μ 介子与其他带电粒子。CMS 的核心部件电磁量能器——ECAL（Electromagnetic Calorimeter）则给出光子与带电粒子的能量值。CMA 的抗辐照预计将达 10Mrad 和 10^{14} neutrons/cm^2，这就对用于 CMS 的闪烁晶体提出了极高的性能要求（表 6.11-1）。

目前已在高能物理实验中获得使用的闪烁晶体有三种，（见表 6.11-2），分别为NaI(Tl)、CsI(Tl)与 BGO($Bi_4Ge_3O_{12}$)晶体，其性能见表 6.11-3，但均无法满足 CMSR 的基本要求。

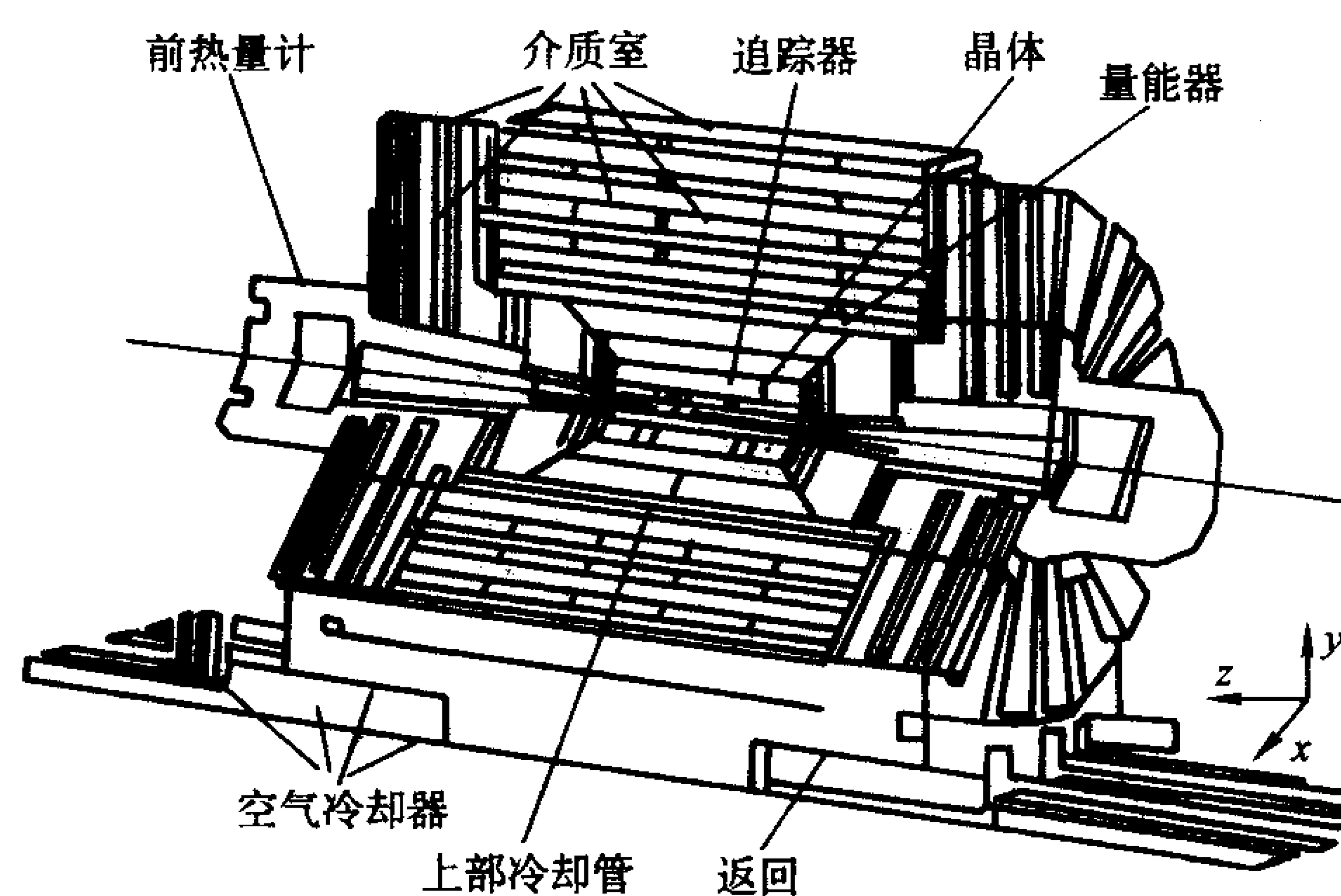


图 6.11-1　μ 介质螺旋探测器

表 6.11-1　CMS 对闪烁晶体性能要求

项目	指标
密度	> 5 g/cm^3
发光长度	< 2 cm
衰减时间	Ly（50 ns）/Ly（总）≥80%
光产额	> 10 phonons/MeV
光产额损耗	< 10%

因此，为探索适合 CMS 使用的闪晶体，国际上由 16 个研究单位组成的 Crystal clear 合作组从 1990 年至 1994 年对响应快、密度高、耐辐射的新型闪烁晶体进行了集中的探索和研究，最终确定选用钨酸铅（$PbWO_4$）晶体以下简称为 PWO，因为它密度高，闪烁性能优良，以及生产成本低廉而被 CERN 指定为 CMS 使用的闪烁体材料。

表 6.11-2　国际用的闪烁晶体

晶体名称	Crystal Ball	CLEO II	L3	BaBar	Belle
生产单位	SPEAR	CESR	LEP	SLAC	KEK
光束	e^+e^-	e^+e^-	e^+e^-	e^+e^-	e^+e^-
光束能量/GeV	4	6	100	9 + 3.1	8 + 3.5
晶体	NaI（Tl）	CsI（Tl）	BGO	CsI（Tl）	CsI（Tl）

表 6.11-3　应用于高能物理的闪烁晶体

晶体性能	NaI（Tl）（已使用）	CsI（Tl）（已使用）	BGO（已使用）	PWO（已使用）	CeF^3（待使用）	BaF_2（待使用）
密度/g·cm^{-3}	3.67	4.53	7.13	8.28	6.16	4.89
熔点/℃	651	621	1 050	1 123	1 460	1 280
莫里衰半径/cm	4.8	3.5	2.3	2.2	2.6	3.4
辐照长度/cm	2.59	1.86	1.12	0.89	1.66	2.03
发射峰/nm	415	550	480	420	310/340	230/310
衰减常数/ns	230	1 050	340	15	30	0.6/620
光产额（NaI 为 1）/%	100	85	10	0.5	5	5/16
潮解	是	很小	不	不	不	不

值得指出的是，单从晶体的闪烁性能考虑，无疑 CeF_3 晶体是 CMS 最为理想的闪烁体，尤其是光输出一项是 PWO 无法比拟的。但是 CeF_3 晶体的辐照长度几乎是 PWO 的两倍。如果 CMS 选用 CeF_3 晶体，其单个晶体的单元长度需要达到 40 cm，总体积可达 26 cm^3，鉴于 CeF_3 晶体需要在真空中生长，熔点高（1 460℃），因此，目前尚无大规模、高质量、低成本生产该种晶体的能力，CERN 不得不放弃使用该种晶体，与 CeF_3 晶体相比，PWO 晶体最大的优势在于高密度，这使得 CMS 晶体的体积减少为 11 m^3 左右，使 CMS 建造成本将大大降低。此外，晶体的熔点较低（1 123℃），可在空气中生长，单个晶体的单元长度也由 CeF_3 晶体的 42 cm 缩减为 23 cm。从而降低了晶体生长的难度，致于 PWO 晶体光输出低的弱点可以通过雪崩光电二极管等新型光电探测器的发展，在一定程度上得以补偿。

近年来闪烁晶体在医学领域中得到了应用，医学成像技术是进行医疗诊断的重要手段之一。根据成像的原理可粗略地划分为超声成像、核磁共振成像和核医学成像。其中核医学成像与闪烁晶体密切相关，由闪烁晶体与光电倍增管或光电二极管耦合制成的探测仪是核医疗成像设备中的重要组成部分。在这里闪烁晶体有如“光源”它将吸收到的能量转化成衰减时间为纳秒或微秒级的脉冲光。这些脉充光的强度与辐照到晶体上的能量成正比，它们被光探测器接收后转化为相应的电信号。这些信号经过处理和分析后可显示被测对象的结构或功能特征，所以闪烁晶体是核医学成像仪最重要的组成部分之一。由于医学成像技术对疾病的诊断起到了巨大的作用，20 世纪 50 年代以后医学成像技术有了飞速的发展，各种成像技术更是蓬勃发展。随着各种医学层析设备不断增长的需求，据统计，目前用闪烁体的年需求量大于百吨。

2 闪烁晶体在医学应用领域

2.1 X 射线成像

1895 年德国科学家伦琴发现了 X 射线，通过照相底片感光的方法获得了他妻子手指骨照片，从而开辟了核医疗诊断技术的先河。但单凭底片难以实现对 X 射线的有效探测，于是在伦琴发现 X 射线不久，人们便开始寻觅那些能够吸收 X 射线并将其转化为可见光的材料。一年（1896）后，Pupin 提出白钨矿 $CaWO_4$ 可担当此任。此后，$CaWO_4$ 被用作 X 射线增强屏上的荧光材料达 75 年之久。

2.2 γ 射线照相机

γ 射线照相机是美国科学家 ShiHal.O.Anger 于 1958 年发明的，60 年代初投入临床使用，其工作原理是将放射性示踪同位素注入到人体内，在人体外部放置一个装有闪烁晶体的 γ 射线照相机，当照相机绕病人旋转或者作用两个位置相对的照相机，测量从病人体内发出的射线强度，即可构成一幅含人体病变特征的三维图相。γ 射线照相机选用闪烁材料必须对能量 140 keV 的 γ 射线具有很高的发光效率，而且衰减时间要短，能量分辨率要好。目前完全能够满足这些要求的闪烁晶体仅有 NaI:Tl 晶体，但是该晶体易潮解。此外，该技术对位于体内深处的情况难以提供清晰的图像，所以逐渐为后来发展起来的其他新技术所取代。

2.3 X 射线层面照相术

1969 年英国 Hounsfield 首次成功设计出 X 射线电子计算机层面摄影装置（X-CT）。神经放射诊断学家 Ambrose 将这项技术应用于临床实践，获得满意的诊断效果，使医学影像诊断技术有了重大突破，促进了该项技术发展。

X-CT 是用很细的 X 射线束照射人体病变部位，从不同角度进行逐层扫描，透过肌体的 X 射线被安置在人体周围的大量探测器所接收，接收到的信号和数据，经过计算机快速处理后在终端设备上显示出层析图像，即可重现病变区的立体特征。由此得到的图像分辨率比普通的 X 射线相机提高 10 倍以上。它能精确判别人体器官的病变区域，肿瘤组织的大小和位置，更好地了解病因。

这种先进的诊断成像技术，其中心是由闪烁晶体构成的，一台 CT 仪器需要上千块晶体才能全方位捕捉信息，CT 对闪烁晶体的要求：1）光输出高；2）衰减时间短并且余辉小；3）对 X 射线吸收系数大。

早期的 CT 采用的是 NaI:Tl 闪烁体，但 NaI:Tl 有严重的余辉问题，而且密度小，易潮解。后来改用 $ZnWO_4$、BGO。它们虽然吸收系数大，余辉弱但光输出小，目前 CT 技术中广泛采用的是光输出比较大的 CsI:Tl 和 $CdWO_4$ 单晶。

2.4 正电子发射断层扫描（Positron Emission Tomography，PET）

PET 是根据人体组织对 X 射线吸收程度成像的，它着重于判断病灶区域的形态和结构的变化，属于结构形态显像。而事实上，人体内的许多疾病往往首先在一些组织或器官内出现不易觉察的病理代谢改变，随后发展成器质性病变，然后再出现明显的临床病症，也就是说，当出现明显的形态上病变特征时，疾病已发展到比较严重的阶段。为防患于未然，在 20 世纪 80 年代，继 X 射线层面扫描仪（X-CT）之后，诞生了正电子发射层面扫描仪（PET）。这种先进的核医学诊断技术能够精确判断人体内肿瘤组织的大小及位置，实时观察器官的生化过程及人体的新陈代谢轨迹，因而在肿瘤学，心脏学及神经学等领域的临床诊断方面得到广泛应用。

PET 的基本原理是：首先，将与人体基本元素相同的短寿命放射性同位素，如“^{11}C、^{13}N、^{15}O 经过化学合成装置制成能够发射正电子的放射性药物，与葡萄糖、水或氨基酸等载体结合在一起，让病人服用或注入体内。随后，由这些正电子发射器发出的正电子在人体内穿过几个毫米的深度后速度减慢，与基体内的正电子发生湮灭，并发出两个 γ 光子，每个 γ 光子的能量为 511 keV，其传播方向相差 180°，$e^+ + e^- = 2r + 511$ keV 在这两个相反的方向上分别放置一个探测器，由每个探测器同时记录下的一个事件，表示在两个探测器之间的连线上发生了一次湮灭的反应。探测到的信息再利用计算机对检测到的数据进行重建运算处理得到高分辨率和高清晰度的同位素浓度分布的断层图像。由于各种同位素标记的化合物对人体内各种组织的亲和作用不同，所以通过各种同位素的分布成像就可以对人体进行医学诊断。

2.5 医学成像技术对闪烁晶体的性能要求

通常理想的医用闪烁体应具有以下特点：①高发光效率；②快发光衰减；③短余辉；④高密度；⑤短辐射长度；⑥发射光谱与普通的光电倍增管的光谱响应匹配；⑦低成本。闪烁晶体是当今核医学成像技术（PET）中研究的热点。

PET 成像仪对闪烁体的具体要求如下所述。

PET 扫描仪的关键部分——探头，是由大量闪烁晶体排列组成的。在大型 PET 系统中，整个探测器是由 8 ~ 11 个探测环组成。每个探测环由 512 个探测元器件组成。PET 闪烁晶体的最重要性能指标是能够以最小的体积吸收并甄别出能

量为 511 kev 的光子。具体体现为：①辐射长度小（<1.5 cm）；②光电转换效率高（>30%）；③衰减时间短（<500 ns）；④光输出高（8 000 p/MeV）；⑤发光波长位于 400 nm 附近；⑥成本低。

2.6 PET 用新型闪烁体的研发状况

PET 早期探测系统采用 NaI:Tl 闪烁晶体，但该晶体存在严重的余辉问题，而且吸收系数小，易潮解。后来改用 BGO 晶体，目前为止该种晶体仍被视为最适用的 PET 辐射探测材料。因为它的衰减长度特别短（只有 1.1 cm），30 mm 长的 BGO 晶体就将是 NaI:Tl 吸收长度的 3 倍。它吸收系数大，有助于获得较好的能量分辨率，密度大，阻止射线的本领较强，有助于仪器的小型化，能减低仪器设备的制造成本。它物理化学性能稳定可在大气环境下长期使用。BGO 晶体比较容易生长，可以用提拉法、下降法在空气气氛下生长等，所以是当前制作 PET 扫描仪探头首选材料。

但是与 PET 对闪烁晶体的要求相比，BGO 光输出尚不够高，衰减时间尚不够短，PET 要求光输出高，衰减时间更短。现为一些闪烁晶体性能见表 6.11-4。

目前可应用 PET 系统的闪烁晶体主要有以下几个问题：有的晶体虽然光输出量大，但其他性能不好，例如 NaI:Tl，虽发光效率高，但易潮解，且衰减长度较大，余辉长。另一种是发光衰减快，但其他性能较差，例如 CsF、BaF_2 等，晶体光衰减快但光输出量小，且 CsF 易潮解和开裂。BaF_2 需要在真空气氛下生长，发光峰也在紫外波段，发射光谱与普通的光电倍增管的光谱响应不匹配。第三种是光输出量大，衰减快的闪烁晶体，由于熔点高，难生长，成本昂贵，例如 Gd_2SiO_5:Ce、Lu_2SiO_5:Ce 等晶体，光输出大，密度也较大，发光衰减快，但这些晶体熔点高，生长难度大，不宜批量生产。综合诸因素来看，目前 BGO 性能较好，是目前 PET 主要应用的闪烁晶体。不同应用领域对晶体性能要求见表 6.11-5。

表 6.11-4 闪烁晶体在正电子发射断层 X 射线照相的应用与性能

性能	NaI：Tl	$Bi_4Ge_3O_{12}$	Gd_2SiO_5Ce	CsF	BaF_2
有效原子序数	51	75	59	53	53
密度/g·cm^{-3}	3.67	7.13	6.71	4.64	4.84
辐照长度 X_0/cm	2.59	1.12	1.38	2.0	2.03
衰减常数/ns	230	300	30～60	2.8	0.6/620
发射峰/nm	415	480	440	390	220/310
相对光产额/%	100	8～12	20	6	5/16
FWHM 能量分辨率（^{137}Cs）	9%	11%	10%	25%	13%
吸收系数/cm^{-1}	0.34	0.995	0.674	0.44	0.48
折射指数	1.85	2.15	1.85	1.48	1.56
激发峰/nm	290	280	310 350		—
潮解	strong	no	no	very	little
熔点/℃	651	1 050	1 900	682	1 354
辐照强度/rad	10^3	10^{4-5}	$>10^8$	$>10^4$	10^{6-7}
硬度（Mohs）	2	5	5.7	2	3
解理	(100)	none	(100)	(100)	(111)

表 6.11-5 不同应用对闪烁晶体的要求

应用		光产额/（P/MeV）	衰减时间/ns	密度/g·cm^{-3}	有效原子序数	发射峰
计数技术	高能物理	>200	≤20	高	高	>450
	核物理	高	不同	高	高	>300
	工业应用	高	不同	高	高	>300
	PET	高	<1	高	高	>300
	空间物理	高	不重要	高	高/低	>450
	γ 相机	高	不重要	高	高	>300
	中子探测	高	10～100	低	Li，B，Gd	>300
积分技术	XCT	高	无余辉	>4	>50	>450
	工业应用	高	不重要	高	高	>450
	中子探测	高	不重要	低	Li，B，Gd	>450
	X 射线成像	高	不重要	高	高	>450

3 闪烁晶体发光机制

由高能粒子辐照引起的发光过程称为闪烁现象。无机闪烁体中的激发——发光过程是通过电子从激发态能级到低能级之间的跃迁实现的，见图 6.11-2，由于电子跃迁时间远小于晶格弛豫时间，故在跃迁过程中，电子的位型坐标，即核坐标变化很小，跃迁过程可看作是垂直跃迁，这就是通常所说的 Frank-Condon 原理。当电子跃迁到激发态后，其寿命至少为 10^{-8} s，远大于晶格的弛豫时间（10^{-12} s），故有充足的时间通过与晶格的相互作用释放出声子而回复到激发能级的最小能量位置，并从此处释放光子回复到基态。发射光子的能量总是小于激发能量，此即为光谱学中的 Stokes 位移现象。如果发光过程是由主体晶格原子的跃迁复合引起的，这种闪烁晶体称为本征闪烁体。与之相对应，若发光过程是由

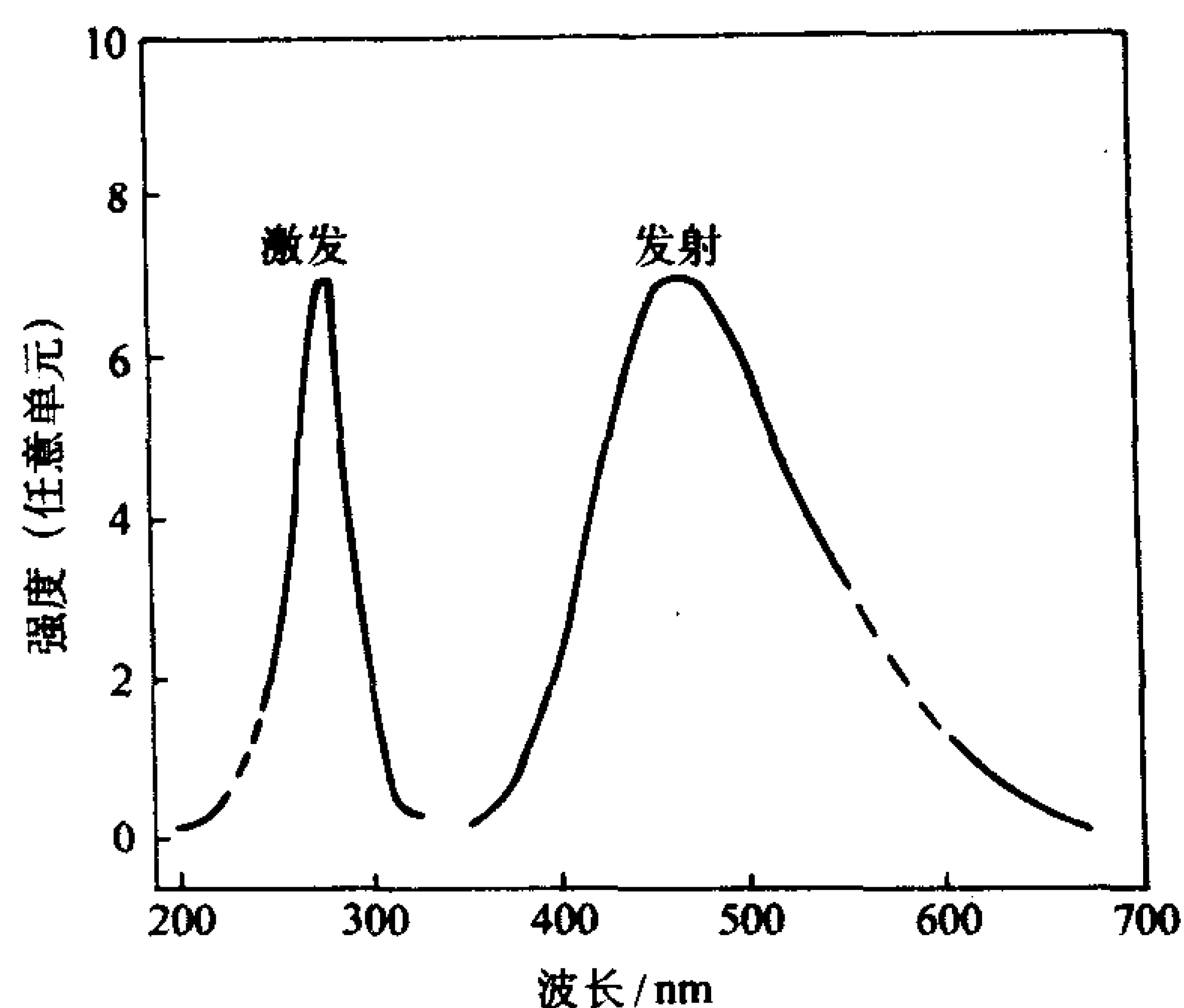


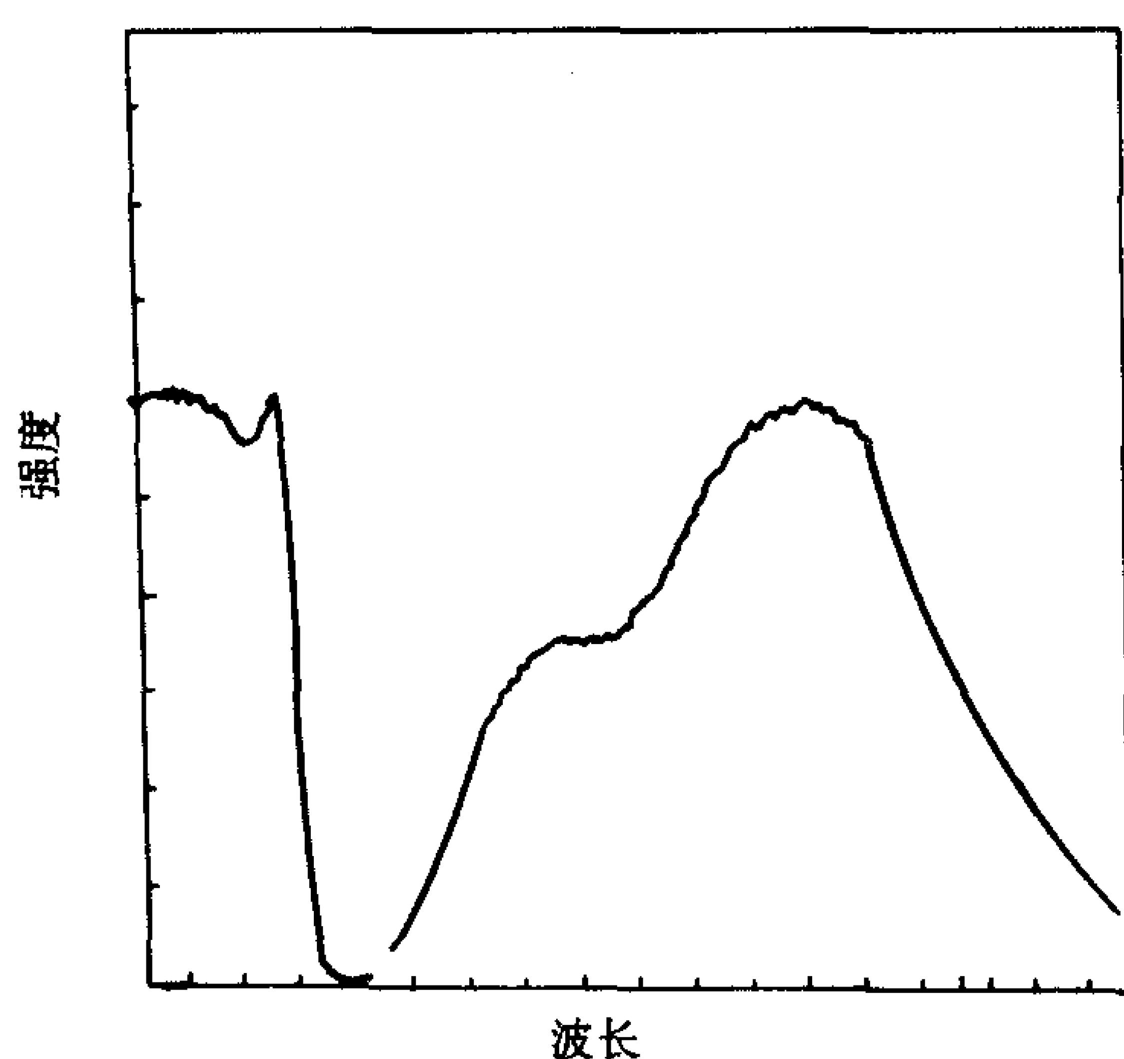
图 6.11-2

晶体中掺入某些金属物质，如 Tl、Eu 等“激活剂”引起的，故可称为非本征或掺质闪烁体，图 6.11-3a、b 分别描述了本征及掺质闪烁晶体的发光过程。对于非本征闪烁晶体若不掺入“激活剂”时，尽管高能粒子同样会激发出离子或激发电子到激子能级，但是这些受激电子多数是通过非辐射复合形式回到基态，即与晶体相互作用释放出声子，将激发能以热的形式而不是以光的形式释放出来，引入了“激活剂”使这种情况得到了改变，这就是两种类型晶体的根本区别所在。

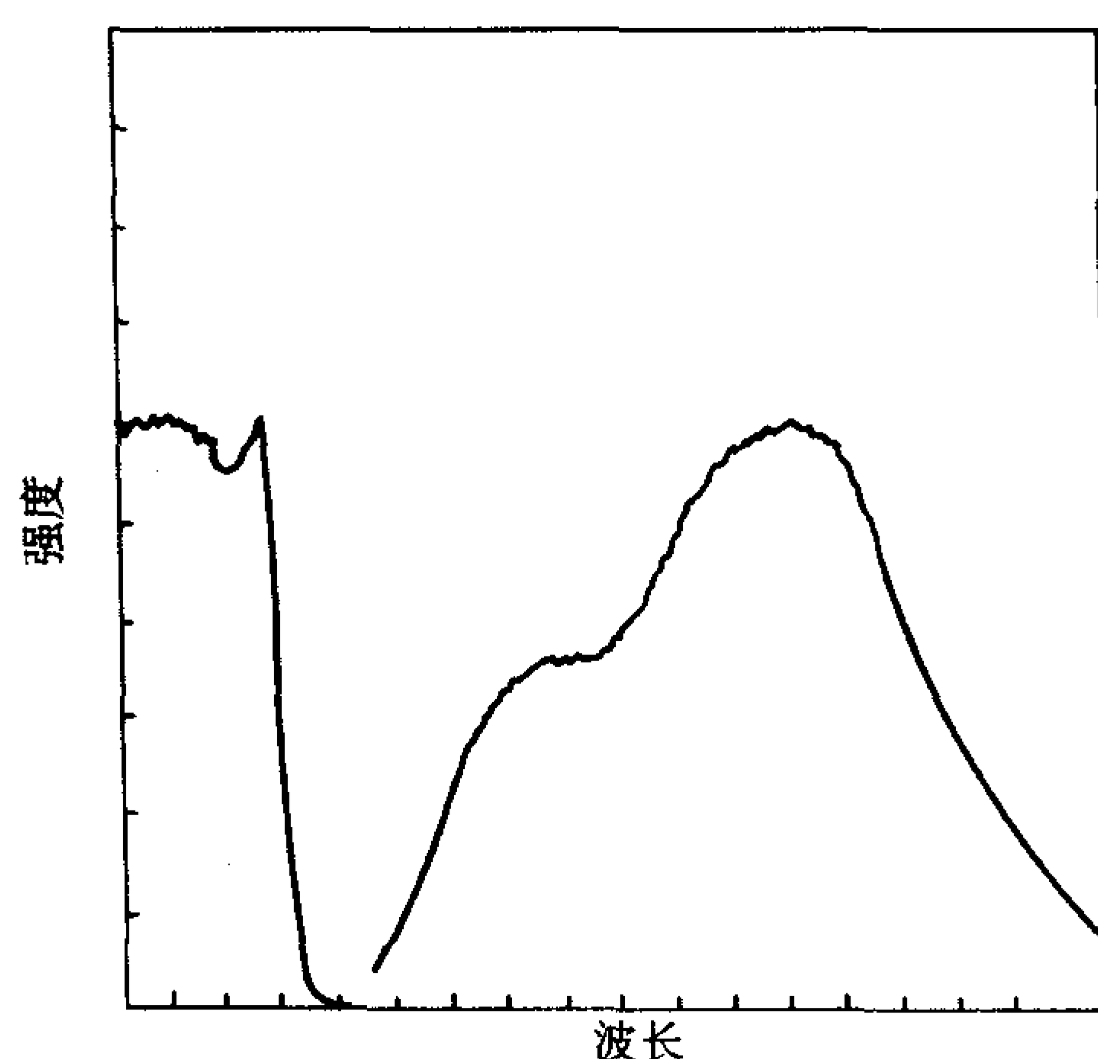
4 闪烁晶体性能特征指标

(1) 吸收系数 μ

当带电粒子通过物质时，将会由于激发、电离、切伦柯夫辐射等效应消耗能量。虽然一次作用损失的能量不一定很多，但沿着粒子路径经过许多次作用后，将使带电粒子的能量逐渐损失掉。这个能量损失与带电粒子本身的性质和吸收



(a) 本征闪烁晶体



(b) 掺质闪烁晶体

图 6.11-3 本征及掺质闪烁晶体的发光过程

物质的性质有关。以 γ 射线为例，当大量的 γ 射线经过吸收层时，γ 射线的强度 I 随吸收的厚度 d 按指数规律减弱。

$$I = I_0 \exp(\mu d)$$

式中，I_0 是 γ 射线通过吸收层前的强度，μ 为线性吸收系数。一束 γ 射线通过物质，强度减弱是由于一个一个 γ 光子被从光束中移走而造成的，至于哪一个 γ 光子被移走完全是偶然的，与其他的 γ 光子无关。因此，通过物质厚度 Δx 后被移走的光子数 ΔI 正比于 Δx 和 I，即

$$\Delta I = -\mu I \Delta x$$

由上式，$\mu = -(\Delta I/I)\,\Delta x$，强度 I 表示单位时间内通过单位面积的 γ 射线数目，$\Delta I/I$ 表示单位时间通过单位面积的 γ 射线与物质发生作用的概率，因此 μ 表示射线在单位面积吸收物质内通过单位厚度与物质发生作用的概率。它和吸收截面 σ 有如下的关系：

$$\mu/\rho = \sigma N_A / A$$

ρ 为材料密度，N_A 为阿佛加德罗常数，等于 6.022×10^{23}，A 为原子量。通常要求闪烁晶体对入射辐照具有大的吸收系数，例如对断层扫描技术来说，采用吸收系数大的材料制造探测器，不仅可以使探测器的尺寸紧凑，而且能改善其空间分辨率，空间分辨率对核物理和高能物理实验用的探测器特别重要。BGO 的吸收系数为 0.995 cm^{-1}，NaI:Tl 的吸收系数为 0.34 cm^{-1}。BGO 对 γ 射线的吸收系数是 NaI:Tl 的 2.5 倍左右，为了获得对 γ 射线相同的吸收效率，BGO 的线性尺寸可以比 NaI:Tl 减少 60% 左右，整个体积缩减达 93.6%。因此，BGO 可以用于任何空间有限而且要求对 γ 射线阻止本领大的场合。

(2) 辐射长度 (X_0)

入射到闪烁晶体中的光子、电子（或正电子）在通过晶体内一定距离后，其能量下降到原来 $1/e$ 时的距离，称为辐射长度 (X_0)。辐射长度 X_0 可以近似的表示为：

$$X_0 = 180A/Z^2\rho$$

$$X_0 = \frac{1}{\mu} \approx \frac{180A}{Z^2\rho}$$

式中，A 为原子量，Z 为原子序数，ρ 为材料密度。

对于闪烁探测器而言，采用辐射长度小的闪烁晶体，可以使探测器体积紧凑。例如 BGO 晶体的辐射长度为 1.12 cm。

(3) 光发射与光产额 (light emission and light output)

光产额是表征晶体发光强度的一个参量。通常是用 1 MeV 能量的高能粒子作用于晶体上，晶体所发射的光子数来定义的。测试过程较复杂。

(4) 衰减时间 (decay constant)

对于典型的发光过程来说，激发终止后 ($t=0$) 发光强度随时间衰减是指数型的。

$$I(t) = I\Delta \exp(-t/\tau)$$

式中，$I\Delta$ 为激发结束时发光强度；τ 为衰减常数，它是由发光中心电子的跃迁机制所决定的，τ 越小，材料的性能越好。

(5) 发光猝灭（quen ching）

在发光过程中，猝火有几种原因：①热扰动；②杂质存在；③激活剂浓度高等。

5 钨酸铅晶体（PWO）

5.1 $PbWO_4$ 晶体结构

钨酸铅晶体属于白钨矿型结构，其结晶学数据见表 6.11-6。

表 6.11-6 $PbWO_4$ 各原子坐标位置

W 原子	Wa(0 0 0)	Wb(1 0 0)	Wc(0 1 0)	Wd(1 1 0)
	We(0 0 1)	Wf(1 0 1)	Wg(0 1 1)	Wh(1 1 1)
	Wi(1/2 1/2 1/2)	Wj(1/2 0 1/4)	Wk(1/2 1 1/4)	Wl(0 1/2 3/4)
	Wm(1 1/2 3/4)			
Pb 原子	Pb_A(1/2 1/2 0)	Pb_B(1/2 1/2 1)	Pb_C(1 1/2 1/4)	Pb_D(0 1/2 1/4)
	Pb_E(1/2 0 3/4)	Pb_F(1/2 1 3/4)	Pb_G(0 0 1/2)	Pb_H(10 1/2)
	Pb_I(0 1 1/2)	Pb_J(1 1 1/2)		
O 原子	O_1(0.2888 0.8641 0.9179)		O_2(0.7612 0.1359 0.9179)	
	O_3(0.6539 0.2388 0.1679)		O_4(0.3641 0.7612 0.1679)	
	O_5(0.7612 0.6359 0.8321)		O_6(0.2388 0.3641 0.8321)	
	O_7(0.3641 0.2612 0.5821)		O_8(0.6359 0.7388 0.5821)	
	O_9(0.7388 0.3641 0.4179)		O_{10}(0.2612 0.6359 0.4179)	
	O_{11}(0.1359 0.7388 0.6679)		O_{12}(0.8641 0.2612 0.6679)	
	O_{13}(0.2612 0.1359 0.3321)		O_{14}(0.7388 0.8641 0.3321)	
	O_{15}(0.8641 0.7612 0.0821)		O=(0.1359 0.2388 0.0821)	

根据以上的原子坐标绘出 I 型 PWO 晶体的结晶学单胞图 6.11-4。其在 *XY* 面和 *YZ* 面上投影见图 6.11-5。

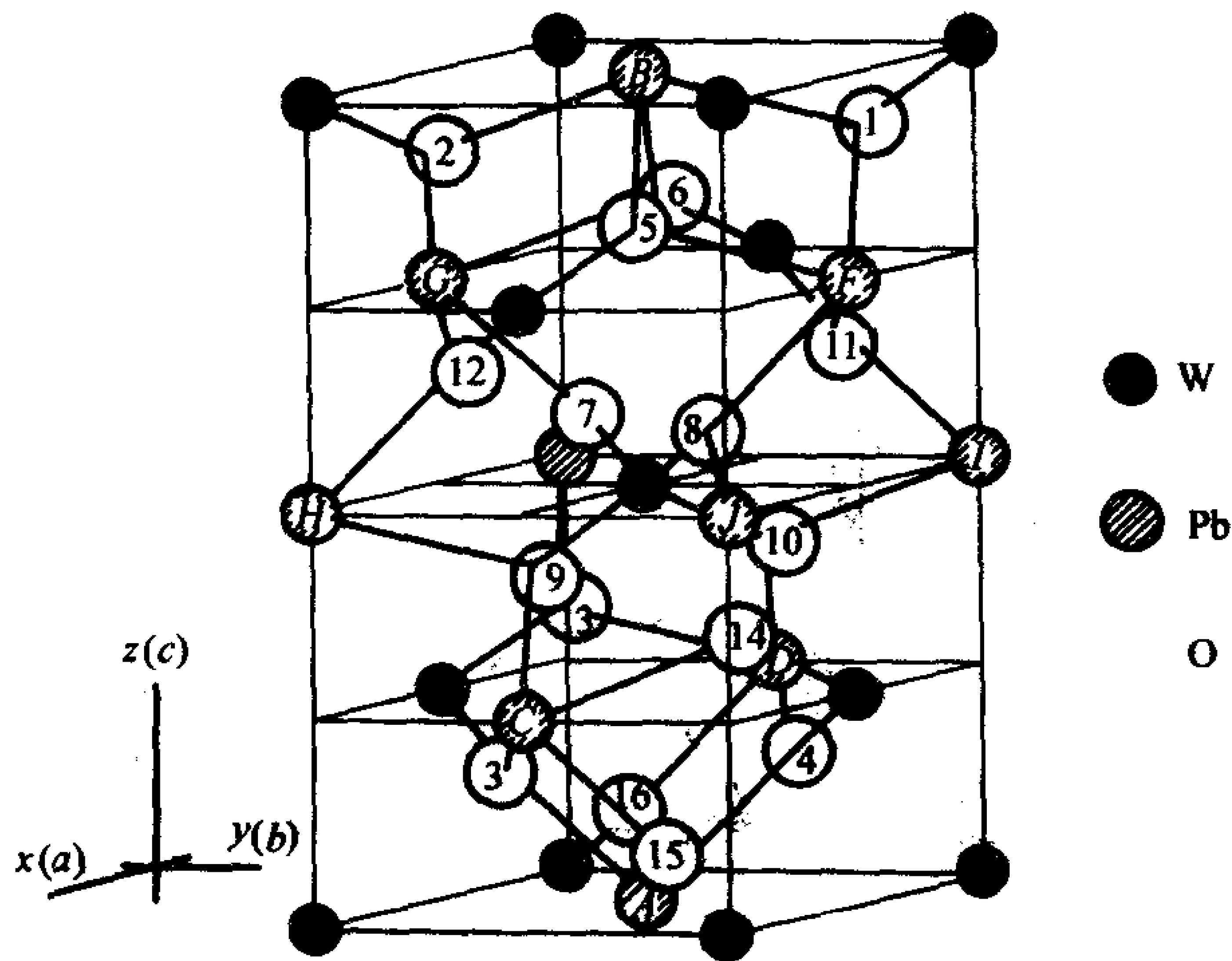


图 6.11-4 PWO 晶体结构

W^{6+} 与四个 O^{2-} 配位。WO_4 四面体为沿 *C* 轴方向稍微压缩了的规则四面体，见图 6.11-6。具有 D_2d 点群对称性，其结构参数为 $Wi-O_7=Wi-O_8=Wi-O_9=Wi-O_{10}=0.179\,5$ nm、$O_7-Wi-O_8=113°17'$　$O_7-Wi-O_9=107°36'$　$O_7-O_8=O_9-O_{10}=0.299\,8$ nm　$O_7-O_9=O_9-O_8=O_8-O_{10}=O_{10}-O_7=0.289\,7$ nm

W^{6+} 的次近邻 O^{2-} 也有四个，构成一个更大的，也是沿 *C* 轴方向压缩了的规则四面体，将 W^{6+} 包围在其间，它们与

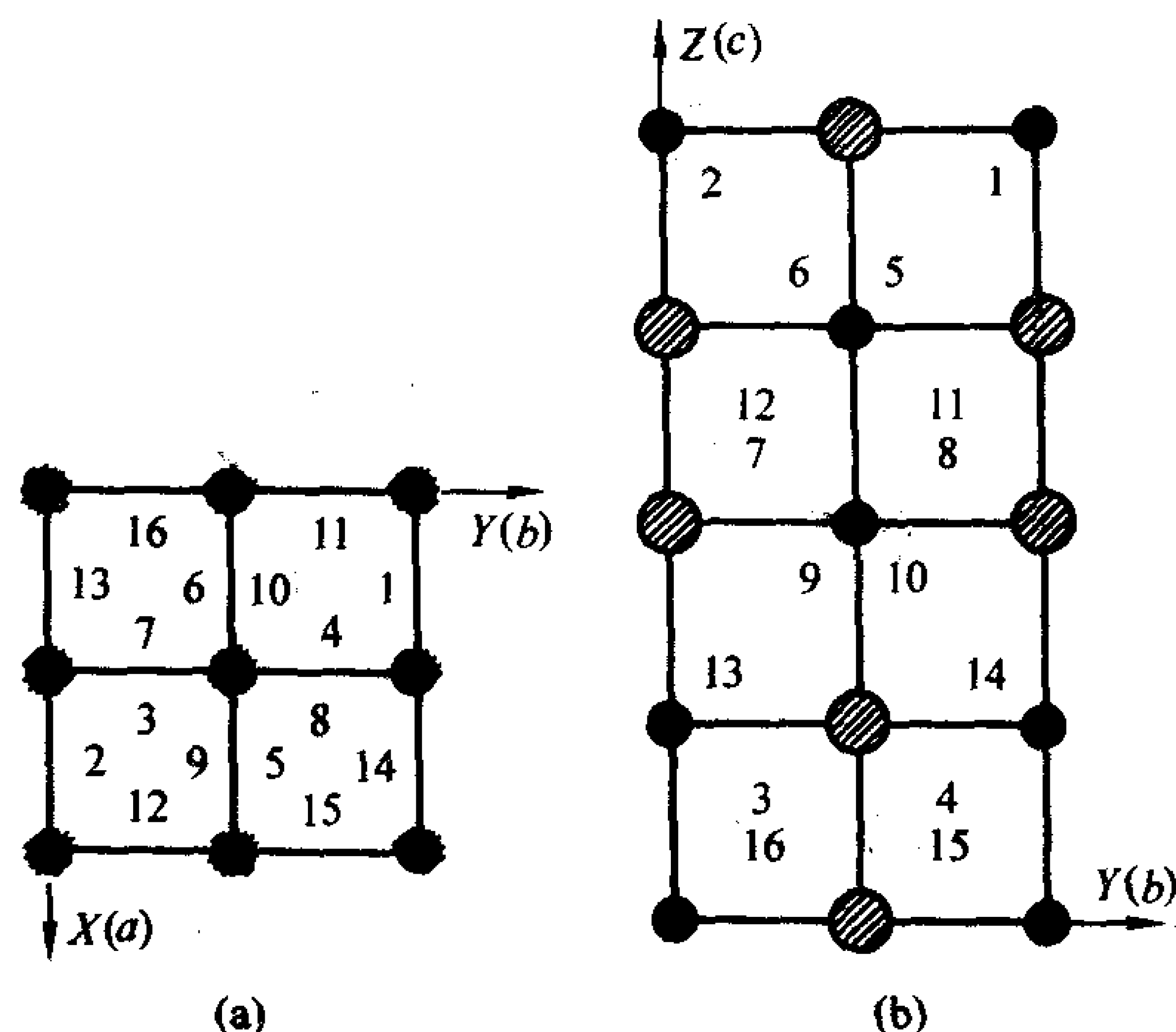


图 6.11-5 PWO 晶胞在 *XY* 投影（a）和在 *ZY* 投影（b）

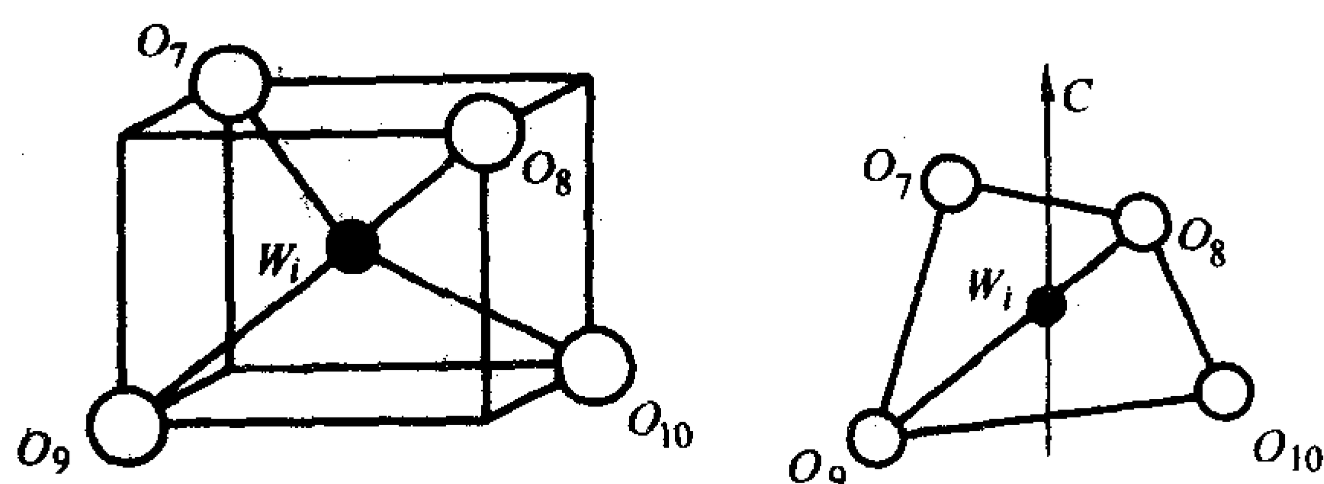


图 6.11-6 白钨矿型 W 配位结构

W^{6+} 等间距（0.311 7 nm）。Pb^{2+} 与八个 O^{2-} 配位，PbO_8 构成一个畸变的十二面体，可将其视为两个四面体套构而成，见图 6.11-7。一个为沿 *C* 轴方向压缩了的规则四面体，一个为沿 *C* 轴方向拉伸了的规则四面体，其对称性也为 D_2d 点群，其结构参数为：

$Pb_3-O_9=Pb_3-O_{10}=Pb_3-O_{15}=Pb_3-O_{16}=0.258$ nm

$O_9-Pb_3-O_{10}=77°2'$　$O_9-Pb_3-P_{15}=127°45'$　$O_9-O_{10}=O_{15}-O_{16}=0.321\,3$ nm

$O_9-O_{16'}=O_{16'}-O_{10}=O_{10}-O_{15}=O_{15}-O_9=0.463\,2$ nm

$Pb_3-O_{13'}=Pb_3-O_{14}=Pb_3-O_3=Pb_3-O_{4'}=0.263\,6$ nm

$O_{13'}-Pb_3-O_{14}=136°2'$　$O_{14}-Pb_3-O_{4'}=98°3'$　$O_{14}-O_{15}=O_3-O_4{}'=0.489\,0$ nm

$O_{13'}-O_3{}'=O_3-O_{14}=O_{14}-O_4{}'=O_{4'}-O_{13'}=0.398\,1$ nm

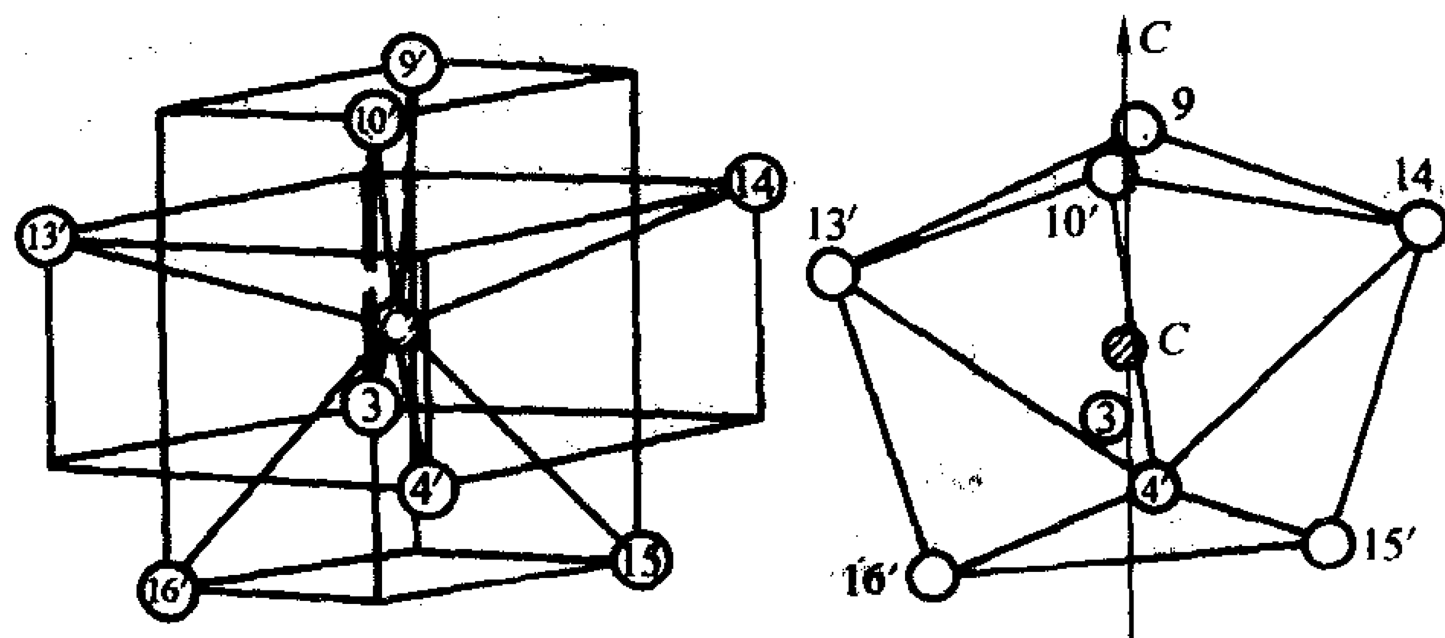


图 6.11-7 白钨矿型 Pb 配位结构

与 Pb^{2+} 配位的八个 O^{2-} 分别来自于近邻的八个 WO_4 四面体，O^{2-} 周围被一个 W^{6+}、二个 Pb^{2+} 包围，对称群为 C_1，见图 6.11-8。

量子力学方法计算的 Pb^{2+}、W^{6+} 和 O^{2-} 的轨道半径分别为 0.098 6 nm，0.065 nm 和 0.136 nm，O^{2-} 和 W^{6+} 以及 O^{2-} 和 Pb^{2+} 的轨道半径之和分别为 0.201 nm 和 0.234 6 nm，W—O 键具有较多的共价成分，而 Pb—O 键以离子键为主，$[WO_4]^{2-}$ 四面体为晶体的结构基元，彼此不共用任何要素（顶

点、棱、面）孤立存在于晶体中。

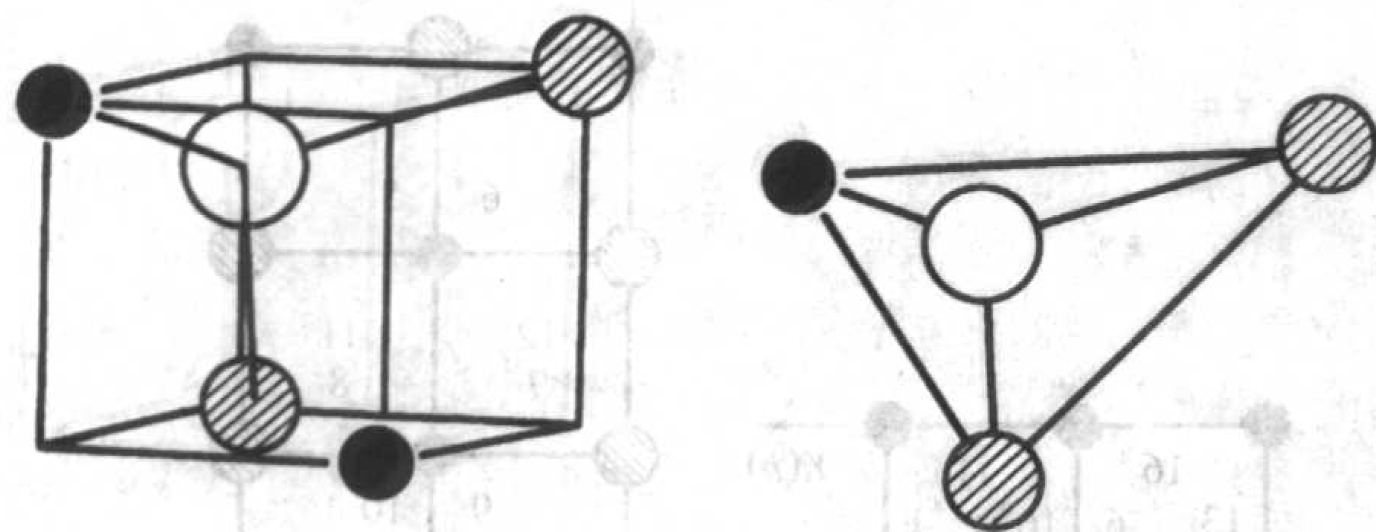


图 6.11-8 C_1 对称群

5.2 钨酸铅晶体形态

钨酸铅（$PbWO_4$）晶体属于白钨矿（$CaWO_4$）型结构，四方晶系，L^4PC 对称型，由［$W\text{-}O_4$］$^{2-}$ 四面体和［$Pb\text{-}O_8$］$^{2-}$ 十二面体结构基元所组成，见图 6.11-9，Pb 和［$W\text{-}O_4$］$^{2-}$ 四面体均沿 C 轴呈四次螺旋轴排列，在 C 轴方向 Pb^{2+} 和［$W\text{-}O_4$］$^{2-}$ 则相间分布，Pb 与 W 通过［$W\text{-}O_4$］$^{2-}$ 四面体顶角上 O 相联结。W^{6+} 位于四面体中心，由于 Jahn、Teller 效应，沿 C 轴方向［$W\text{-}O_4$］$^{2-}$ 四方体发生畸变，沿 C 轴方向压缩形成扁平的四面体，具有 D_2d 对称性，［$W\text{-}O_4$］$^{2-}$ 四面体的一个二次对称轴与晶轴 C 平行，四面体是层状分布，四面体棱与（001）面平行，根据负离子配位多面体是长基元理论模型分析，构成晶体的基本基元为［$W\text{-}O_4$］$^{2-}$ 四面体，往各个面族上叠合时稳定性的高低，决定了晶体各族晶体面的生长速率和显露机率。［$W\text{-}O_4$］$^{2-}$ 四面体在晶体分布呈孤岛状，四个顶角与 Pb 相联结，Pb 与 O 的距离与联结稳定性有关，［001］方向上 Pb—O 距离为 0.258 6 nm，在 a、b 轴方向，Pb—O 距离为 0.263 6 nm，所以｛100｝面族上叠合时的稳定性比｛001｝面族上叠合稳定性稍高，故生长速率应该快。从 W—O 和 Pb—O 联结的键角来分析，两个［$W\text{-}O_4$］$^{2-}$ 四面体在［001］方向夹角为 127°45′，而在［100］、［010］方向的夹角为 98°3′，显然，在［001］方向联结［$W\text{-}O_4$］$^{2-}$ 四面体的有效线度比［100］，［010］方向联结的有效线度要小，另外在［100］方向，［$W\text{-}O_4$］^{2} 四面体有 1 个顶角联结，在［001］方向有两个顶角联结，以单个［$W\text{-}O_4$］$^{2-}$ 为生长基元分析，｛001｝面族生长速率应该比｛100｝面族快。｛001｝面族很少显露，另外因为在［001］方向有［$W\text{-}O_4$］$^{2-}$ 四面体的螺旋结构对｛001｝面族起促进作用。当生长基元维度增大，由几个四面体组成时，C 轴方向的螺旋轴对生长的促进作用减弱时，｛001｝面有时也见有显露，但显露面积较小。在水热法制备 $PbWO_4$ 的微晶粒中（001）面则屡见不鲜，见图 6.11-10。

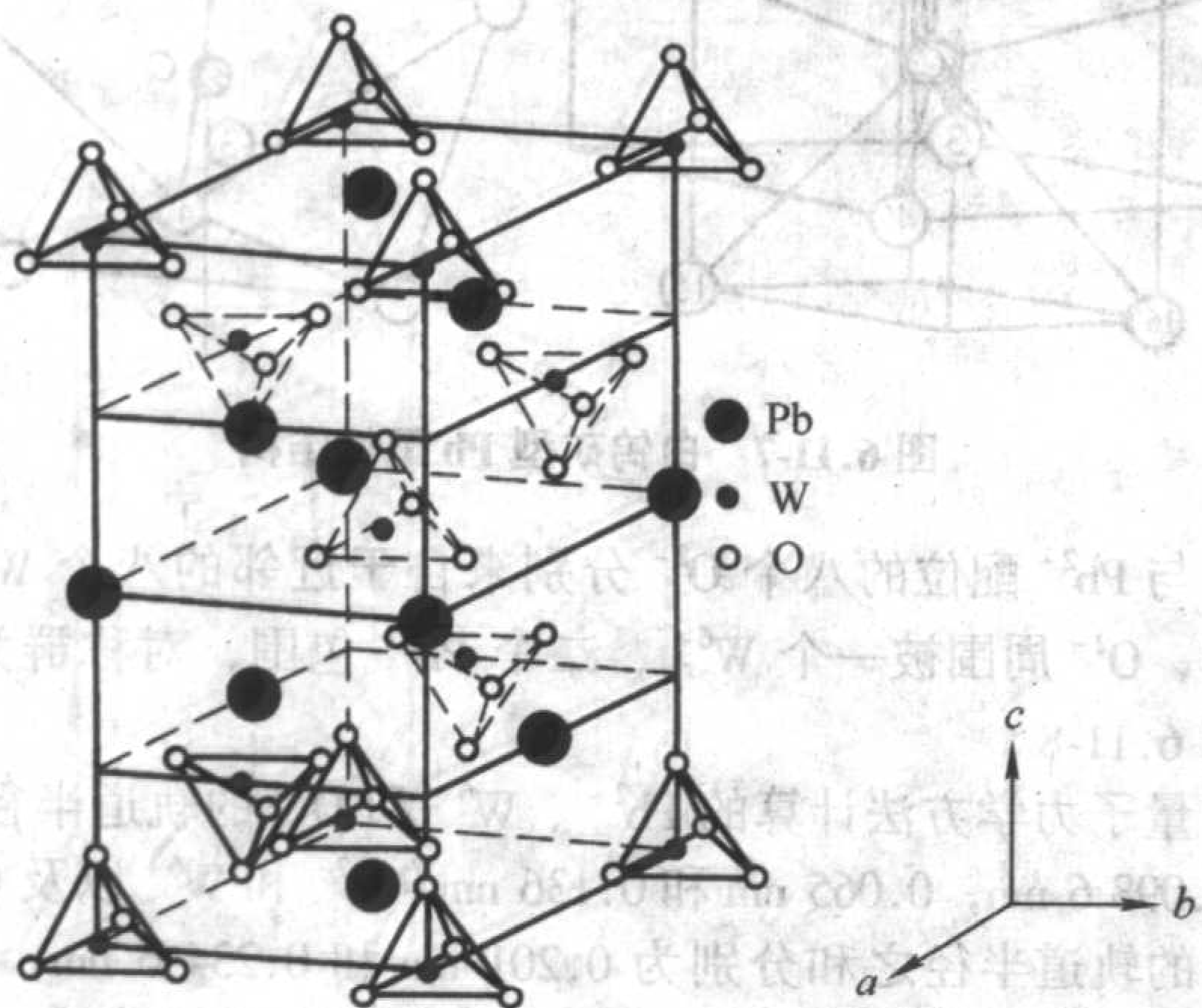
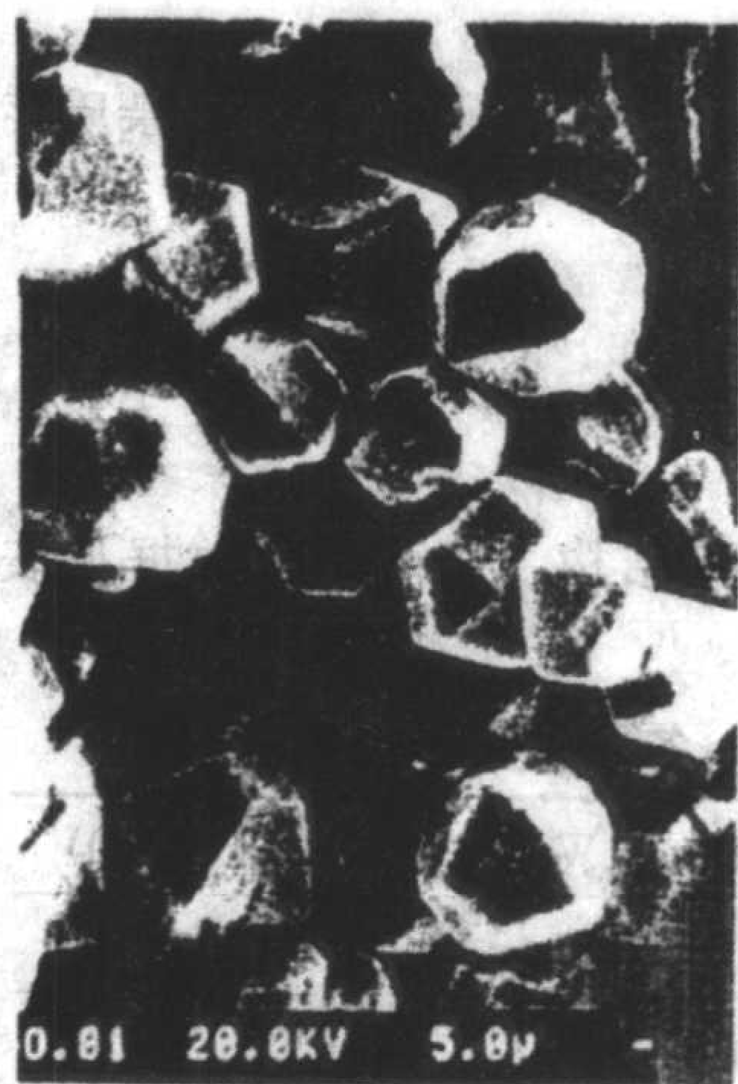
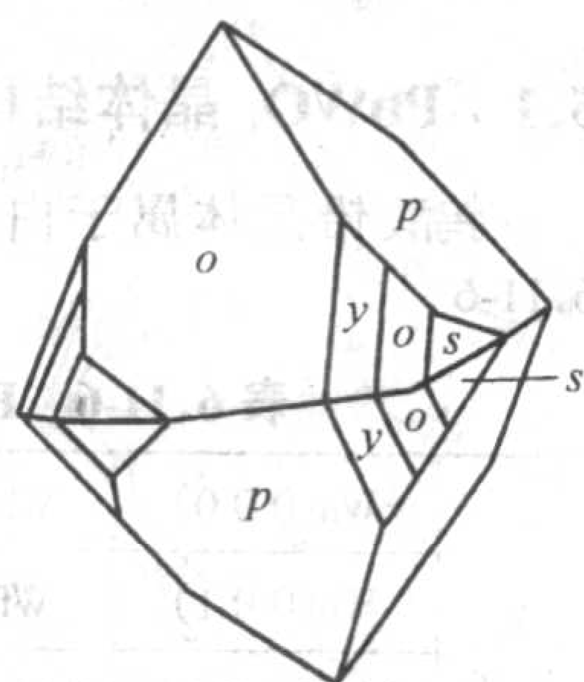


图 6.11-9 钨酸铅晶体结构



(a) 水热合成



(b) 自然界晶体

图 6.11-10 钨酸铅结晶形态

PWO 在自然界尚未发现，它与白钨矿（$CaWO_4$）是属异质同构，自然界白钨矿晶体｛001｝面亦未见显露，见图 6.11-10b。这是因为自然界成矿溶液浓度远远低于人工生长条件，生长基元维度较小，故以［$W\text{-}O_4$］$^{2-}$ 四面体为主，螺旋对［001］生长起促进作用的结果。

5.3 PWO 晶体的发光中心与发光机制

迄今为止，对 PWO 晶体的发光机理尚未得到统一的认识，就总体而言，一致认为以蓝、绿光为主，其次为红光和黄光。又可以分为一个蓝光带，两个绿光带，还有一个黄光带和红光带。PWO 典型的激光发射谱见图 6.11-11。Belsky 等用真空紫外，X 射线同步辐射和 γ 射线时间分辨谱等手段，研究了 PWO 快发光带的性质，指出快发光（几个 ns）、慢发光（20～50 ns），超慢发光（μs）三种发光分量。快发光主要集中蓝发光带，峰位置在 430 nm，线宽 0.5 eV，衰减分量 4～5 ns。随着发光波长的偏移，快分量，超慢分量所占的比重逐渐降低，慢分量、超慢分量的比重逐渐呈上升的趋势。

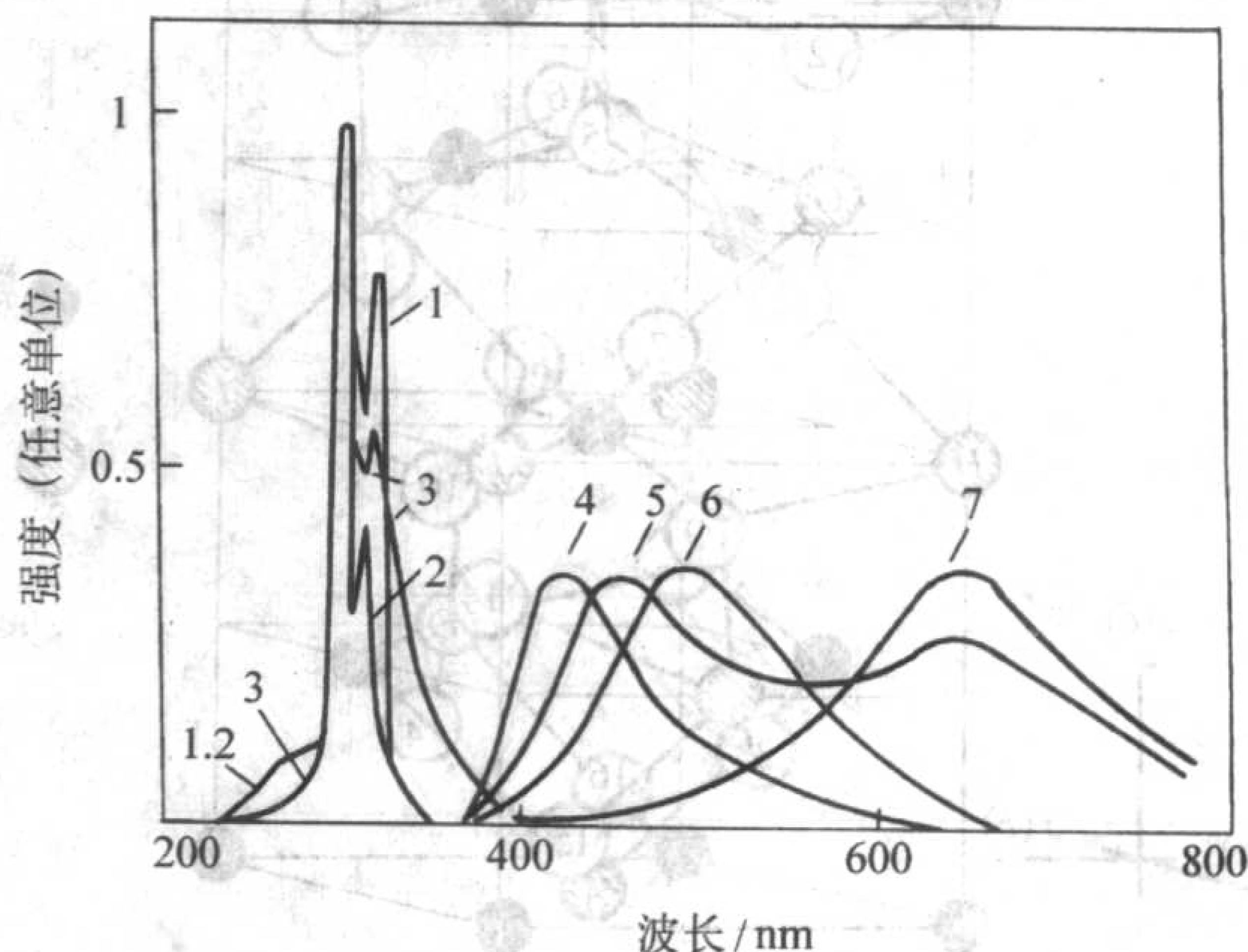


图 6.11-11 PWO 激光发射谱

1—λ_L = 420 nm；2—λ_L = 500 nm；3—λ_L = 650 nm；4—λ_{exc} = 275 nm；5—λ_{exc} = 308 nm；6—λ_{exc} = 325 nm；7—λ_{exc} = 350 nm

自 1990 年以来，由于对大型对撞机的需要，对 PWO 晶体材料发光特性的研究已成为当今的热点，研究结果：①PWO 晶体的基本发光带是蓝发光带与绿发光带；②晶体的发光特性与晶体的制备条件有关，或者可以说主要与晶体中的缺陷有关，使蓝光与绿发光的比例存在着个体的差异；③绿发光具有 C_3 的偏振性是慢发光的主要组成部分，蓝发光是非偏振光，是 ns 级快发光分量的重要组成部分；④晶体

发光带有明显的温度依赖关系，蓝光随温度升高（155～270 K）而相应减弱，绿光则增强，两者衰减时间均随温度升高而缩短，高温条件下，所有发光带均热猝灭。

（1）蓝光发光中心及发光机制

1）弛豫型 Frenkel 激子－Pb^{2+} 的发光　G.Blasse 等认为：蓝光起因于 Pb^{2+} 的 $6s^2-6s6p$ 电子跃迁，A.N.Belsky 发展了这一种看法，PWO 晶体快发光带的激光谱和反射谱见图 6.11-12。

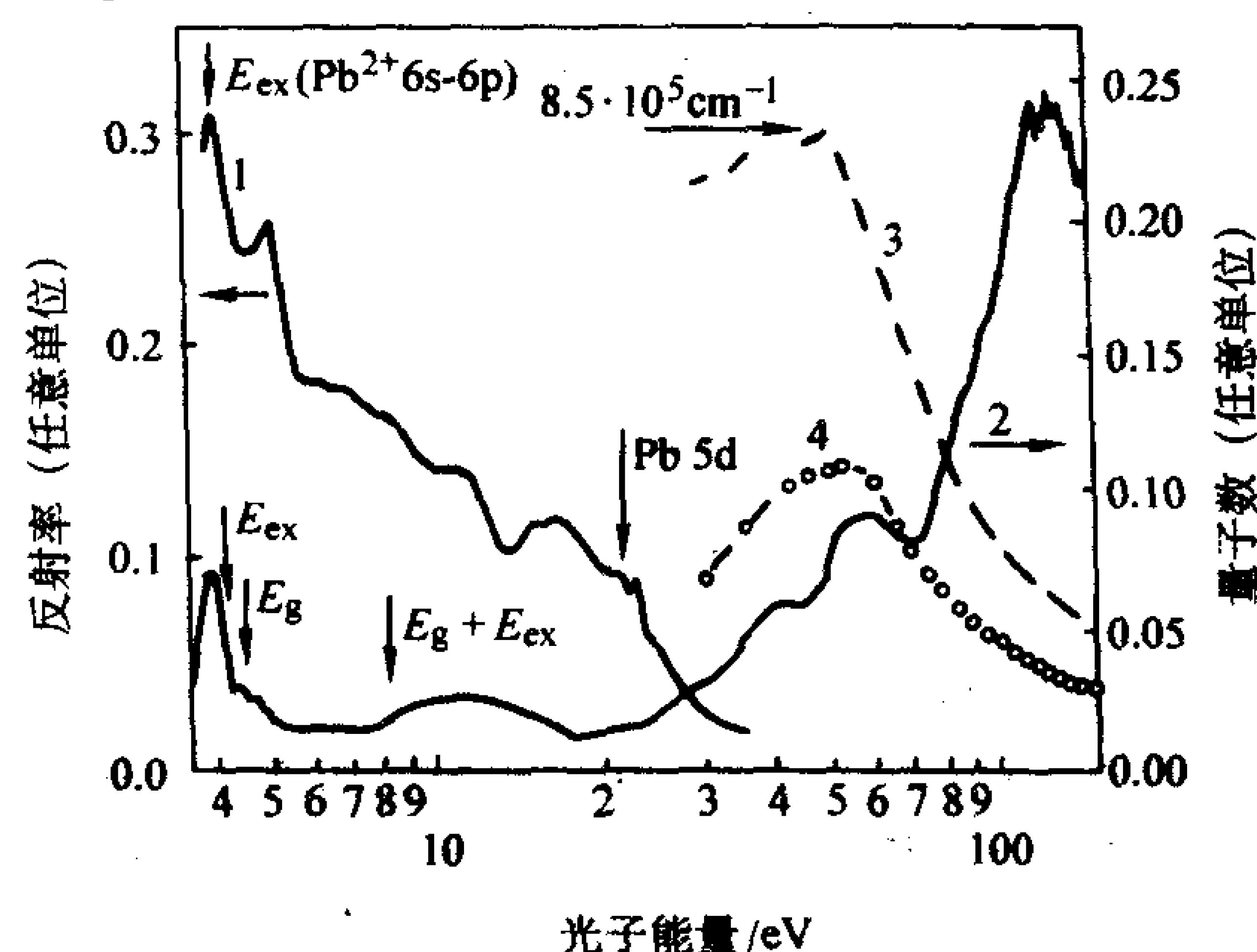


图 6.11-12　PWO 的激光谱和发射谱

从图 6.11-12 中反射光谱最强峰 4.17 eV 与 400 nm 处发射的激发光谱最强峰发生重叠来看，它应该是 Pb^{2+} 的 $6s^2\to6s6p$ 跃迁。由于跃迁具有异常高的振子强度，因此可以认为是退激发过程，也就是 Pb^{2+} 的 $6s^2\to6s6p$ 跃迁。在 4.4～8 eV 能量范围内，光子的激发效率，随着激发能量的增加而增加，具有典型的激子特征，而激发态的 Pb^{2+} 应视为一种 Frenkel 激子。

2）规则的 $[WO_4]^{2-}$ 四面体内的电荷转移跃迁　W、Van Loo 据碱金属的钨酸盐发蓝光的事实，认为 $PbWO_4$ 晶体发蓝光也应属于 $[W\text{-}O_4]^{2-}$ 四面体引发的，因为受激时电子从 O 的 2p 轨道转移到 W 的 5d 空轨道，随着受激电子遭激发而回归到 O 的 2p 轨道而发出蓝光，对 $[W\text{-}O_4]^{2-}$ 四面体分子轨道计算的结果，也有力地支持了该模型。

J.A.Groenink 等认为蓝光是规则的 $[W\text{-}O_4]^{2-}$ 四面体的电荷转移而发光，对应的电子跃迁为 $3T_1\text{-}IA_1$。但是与 $[W\text{-}O_4]^{2-}$ 四面体相连的 Pb^{2+} 起着重要的作用。

3）规则的 $[W\text{-}O_4]^{2-}$ 分子型激子发光　V.Kolobanov 等发现 PWO 晶体的室温反射峰为 4.22 eV，在液氦温度下可分解为两个峰（4.25 和 4.35 eV），这是典型的 d 过渡元素电子态的特征峰，在液氦温度时 PWO 晶体的 430 nm 蓝发射的激发效率从 4.1 eV 开始随着激光射能量的增加而单调增加，具有明显的激子特征。

（2）绿光发光中心及发光机制

对于绿光的发光机制概括有以下几种观点：

1）形成 $Pb^{3+}\text{-}WO4^{3-}$ 的观点　W.Van Loo 等认为：当 PWO 晶体吸收光时，具有部分 Pb 轨道特征，电子向邻近的 WO_4^{2-} 四面体转移，形成 $Pb^{3+}-WO_4^{3-}$ 激发态，在退激光时，定域在 WO_4^{2-} 上的电子与邻近 Pb^{3+} 上的空穴（electron-hole）复合，发出绿光。

2）WO_3 缺陷　J.A.Groenink（1980）提出：认为绿光是孤立的 WO_3 基元的贡献，M.V.Korzhik 等发展了这一观点，认为是晶体缺氧时形成的 WO_3 缺陷，据缺失的 O 与 Pb^{2+} 和 W^{6+} 相连结，还是仅与 W^{6+} 相联结，又分为两种缺陷，即 WO_3 加上两类 F 心。

（3）PWO 晶体色心吸收带偏振谱

据晶体结构的各向异性，利用偏振光谱素研究晶体吸收带的起因是一项有效的手段，它可以从晶体结构角度结合结晶化学来分析晶体光学的各向异性，对研究色心吸收带的起因是会有帮助的。例如：$\alpha\text{-}Al_2O_3$ 经中子辐照后，会产生很强的色心吸收带、通过偏振吸收光谱的测定，结合晶体结构分析，确定为 F 心，还是 F^+ 心，能够给明确的回答。PWO 晶体偏振谱的实验其偏振矢量 $E/\!/C$、$E\perp C$ 时的色心吸收偏振谱，见图 6.11-13。从图中可以看出：色心吸收带在 500～700 nm，350 nm 附近有明显的偏振峰，在 400 nm 处吸收带主峰保持不变，无偏振现象。于 350 nm 处吸收带的偏振性由于吸收强度较小，不够明显，选用一块在 350 nm 处吸收较强的样品测量其偏振性，见图 6.11-14。从图中可看出具有明显的光偏振特性。

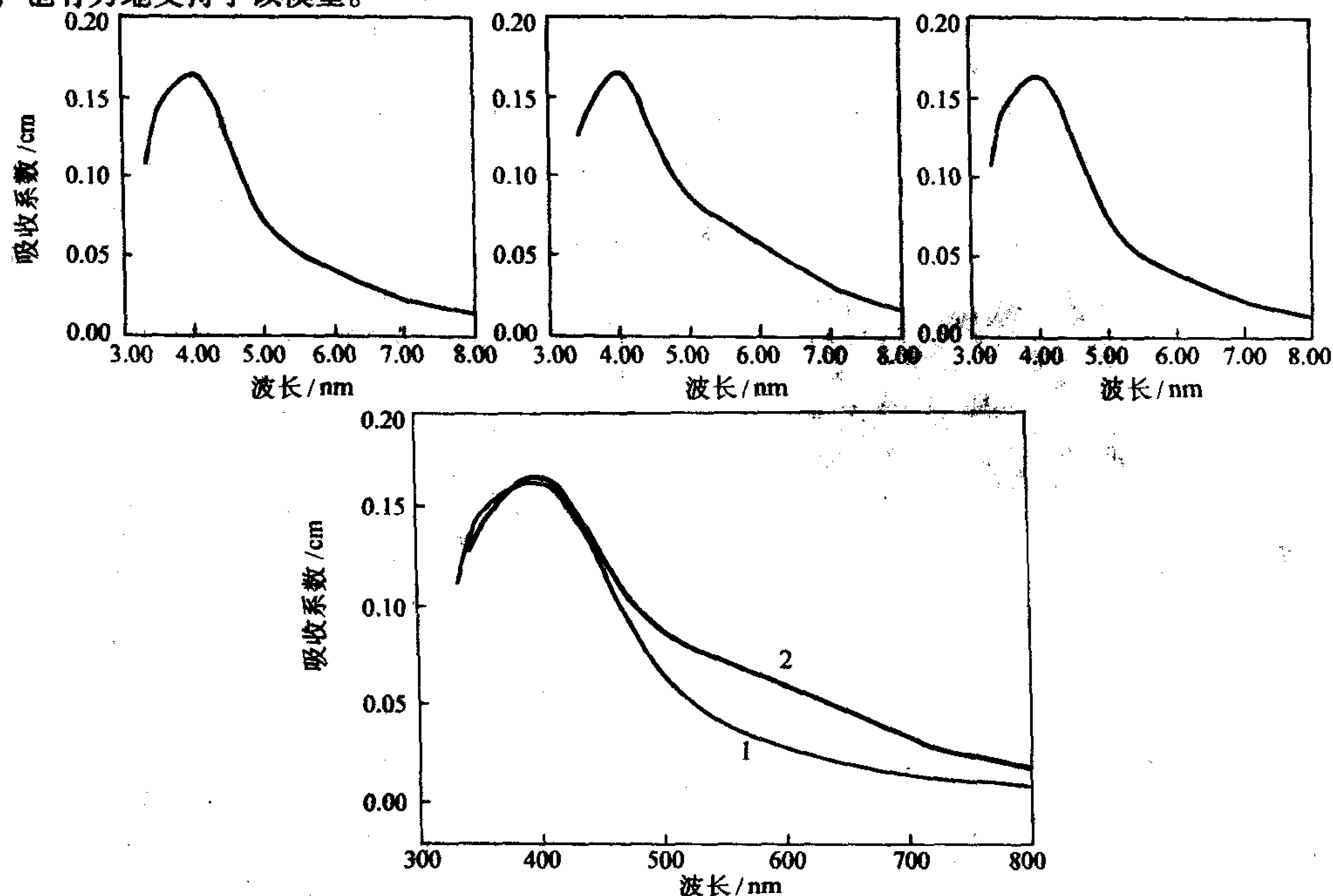


图 6.11-13　COLOR1 样品辐照诱导色心的偏振谱

1—$E\perp C$；2—$E/\!/C$

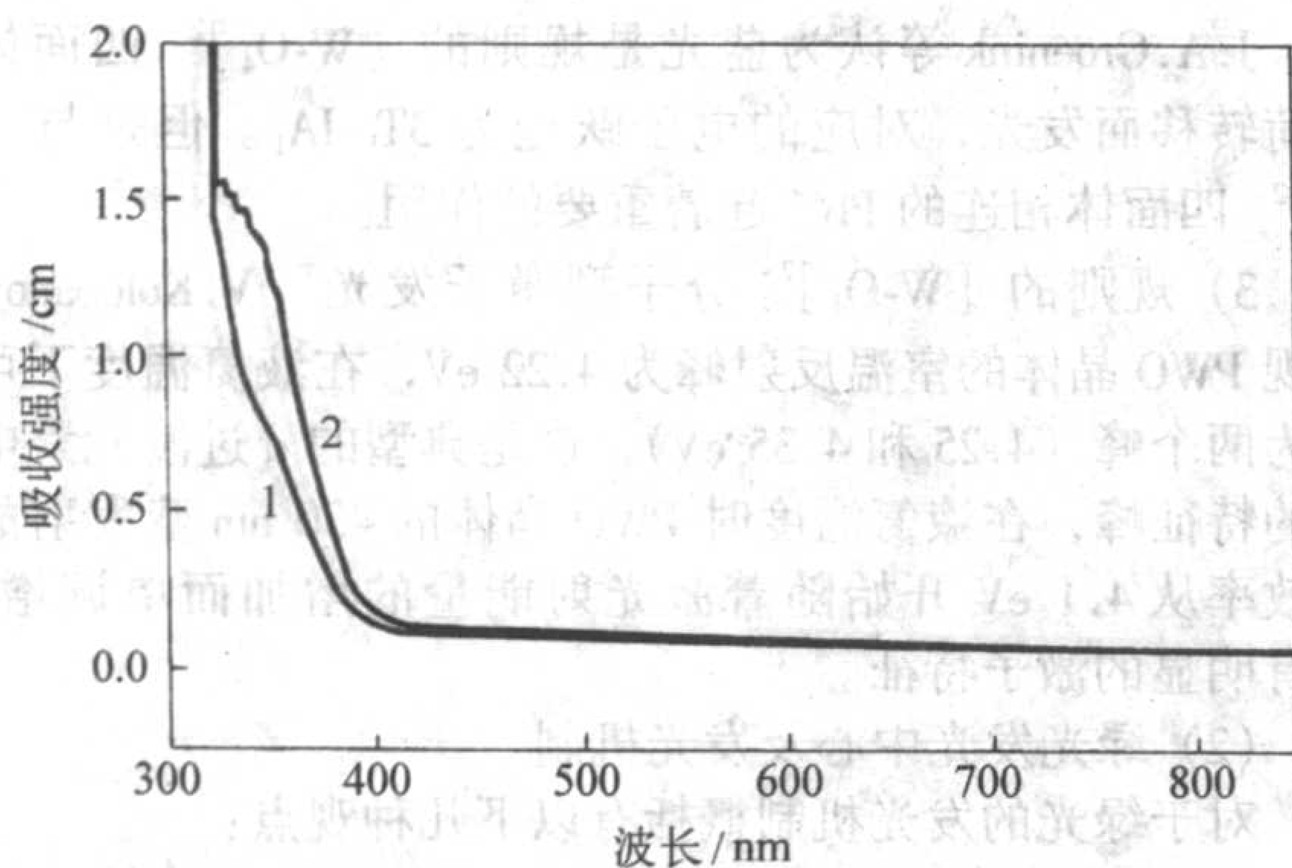


图 6.11-14 350 nm 固有吸收带的偏振特性
1—$E\perp C$;2—$E/\!/C$

对 PWO 晶体色心形成机理的研究众说纷纭，都围绕着 Pb，W，O 的空位和 W-O，Pb-O 电荷跃迁角度来分析的，根据绿光是在退激光时，$[\widetilde{W}\text{-}O_4]^{3-}$ 四面体上电子向邻近 Pb 空位复合形成的。因为 Pb 周围与八个 $[\widetilde{W}\text{-}O_4]^{3-}$ 四面体相联结，Pb—O 键角和键长都不相等，所以绿光有偏振性，而蓝光与 $[\widetilde{W}\text{-}O_4]^{3-}$ 四面体结晶方位有关，四面体在晶轴 a、b 是对称分布的。故蓝光波没有偏振性。

5.4 PWO 晶体的闪烁特性

（1）衰减时间

最初测定 PWO 晶体闪烁衰减时间是美国 S.E.Derenzo 小组，采用同步辐射 X 射线测定 PWO 粉末的发光，发现其衰减不按指数式衰减，是一种非指数式衰减，但是可用三个指数式衰减曲线加以拟合，所得的结果为：2.5 ns（25%）、11 ns（25%）、和 98 ns（46%），这一结果与其他钨酸盐晶体有明显的不同，V.A.Kachanov 等发现 PWO 晶体的闪烁衰减对其发光主峰有依赖关系，除了快的闪烁衰减之外，还存在 337 ns 慢衰减成分。M.Nikl 等还测定了 Ms 的慢衰减发光，认为这主要与绿光有关。A.N.Belsky 等采用时间分辨光谱技术，研究了 PWO 晶体的衰减特性，发现了不同波长发光衰减既有快分量又有慢分量，其快分量主要与蓝光有关，而慢分量主要与绿光有关，见图 6.11-15，PWO 晶体的发光衰减时间除了与波长有依赖关系之外，与温度也密切相关。I.Daffinei 和 P.Lecoq 等发现 PWO 晶体的发光衰减的平均时间都是随温度的升高而变短。从 －190℃的几百 ns 下降到 ＋50℃的几个 ns，并呈三级阶梯下降，见图 6.11-16。M.Nikl 等研究

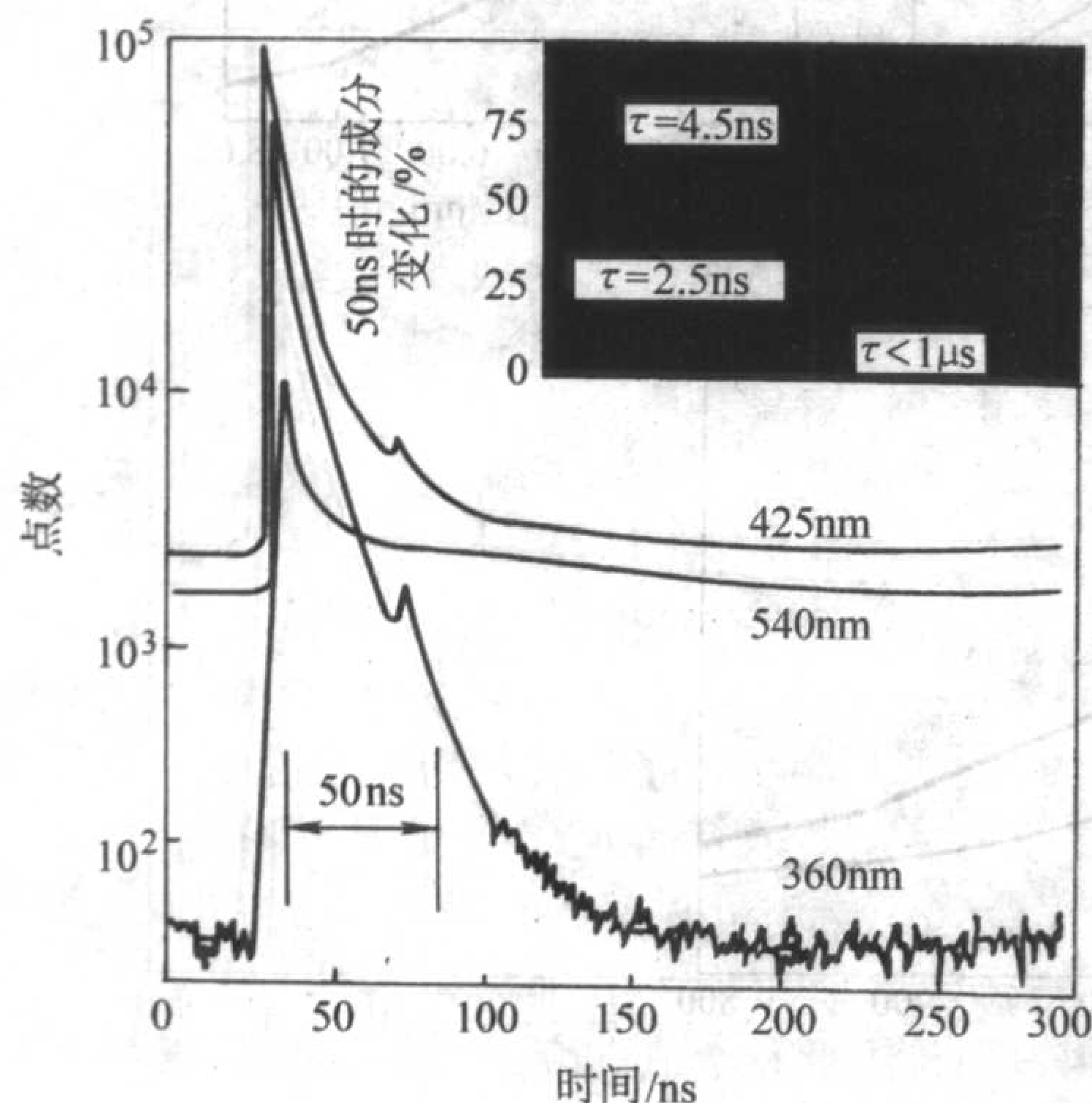


图 6.11-15

了 400 nm 处的蓝发光分量和 520 nm 处的绿发光分量其衰减时间都与温度变化有关，两者都是随着温度的升高而变短。

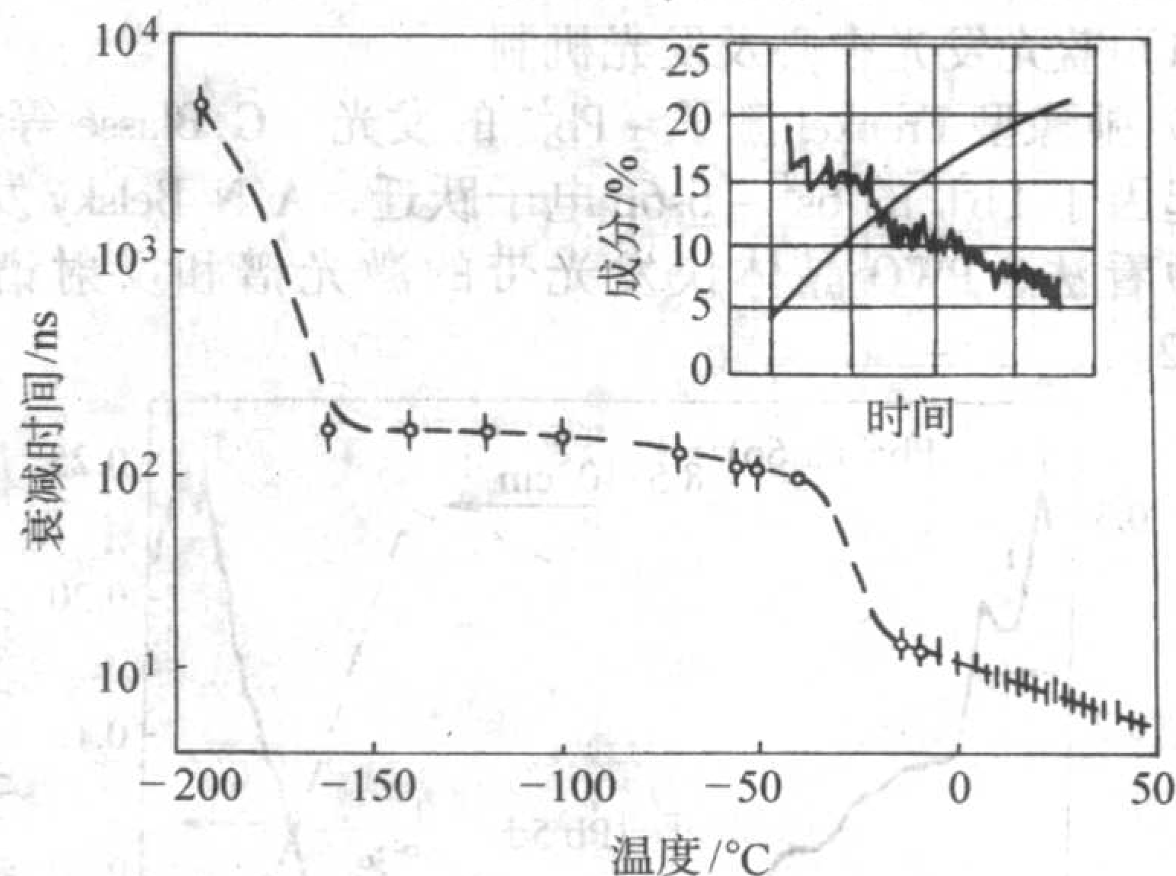


图 6.11-16

（2）辐照硬度

辐照硬度的大小，通常是由抗辐照损伤能力来表示。辐照损伤具体表现在透光率下降和光产额降低。辐照损伤是晶体材料经过辐照后，晶体中的离子或原子发生：①电离改变了离子或原子的荷电状态，使晶体中形成色心；②离子、原子产生了位移，破坏了晶体结构，从而产生诱导荧光，N.V.Klassen 小组发现晶体经过 γ 射线辐照后对 500 nm 绿光的激发光谱出现了较大的变化。A.Annekov 等研究晶体辐照损伤后产生 350 nm、620 nm 的诱导色心带，并且把 350 nm 吸收带归于 $[WO_3]^{2-}$ + Frenkel，620 nm 吸收归于 O^- VcO^- 铅空位捕获两个氧离子又电离两个电子而后形成的双空穴心，见图 6.11-17。Z.W.Yin 等通过对 PWO 晶体的透射电子显微术研究，证实了氧空位的存在，同时发现辐照硬度差的晶体中氧空位较多。Nikl 等认为辐照诱导色心的形成是晶格位置上局域电荷经辐照后重新平衡的结果。辐照过程中所产生的空穴，通过驰豫扩散被氧离子与铅离子捕获，形成 O^-、Pb^{3+} 空穴心。其中 O^- 产生 420 nm 吸收带，Pb^{3+} 则产生 350 nm 吸收带。电子则可能被氧空位俘获，形成 F 与 F^+ 心。以上是对理想完整晶体辐照损伤的分析，在实际晶体中由于存在着晶体缺陷，它对晶体辐照损伤的影响也是非常重要的。J.A.Kierstead 等研究了 20 mm × 20 mm × 128 mm 的 PWO 晶体，经过辐照研究表明，沿着晶体生长方向辐照损伤程度竟高达 3 倍。C.L.Woody 对相同条件下生长的晶体尺寸为 20 mm × 20 mm × 210 mm 的 PWO 晶体进行辐照实验，一根受 769 krad 剂量照射后，透光率下降 10% 左右，另一根晶体仅经 2.4 krad 剂量辐照后透过率下降 40%，从晶体辐照硬度变化可以看出，晶体的抗辐照硬度与晶体中的缺陷密切相关，主要是与点缺陷。体缺陷（晶界包裹体）经辐照后同样在缺陷周围造成原子、离子的电离和原子、离子的位移等，当结构重新达到平衡时也会产生诱导荧光。因此，在研究晶体物理性能的同时除了研究晶体结构与缺陷之间的关系之外，对晶体缺陷对性能的影响也是不容忽视的重要问题。

（3）光产额

光产额是晶体经辐照（Co）之后的脉冲高度谱，闪烁晶体的光产额是衡量其应用性能的一个重要参数，闪烁晶体光产额受温度高低的影响明显，是探测器性能的稳定性是关键。I.Dafini 测定了 PWO 晶体 －193→50℃范围内光产额的变化，发现随着温度的升高，光产额逐渐减小，初期温度升高时光产额减小的幅度较缓慢，当温度超过 －100℃后会急剧减小，接近室温后又趋于平缓，见图 6.11-18，测得 －25 ~ ＋51℃ 范围内 PWO 晶体光产额的温度系数（$\alpha = dI/dt$）为 －1.98%。

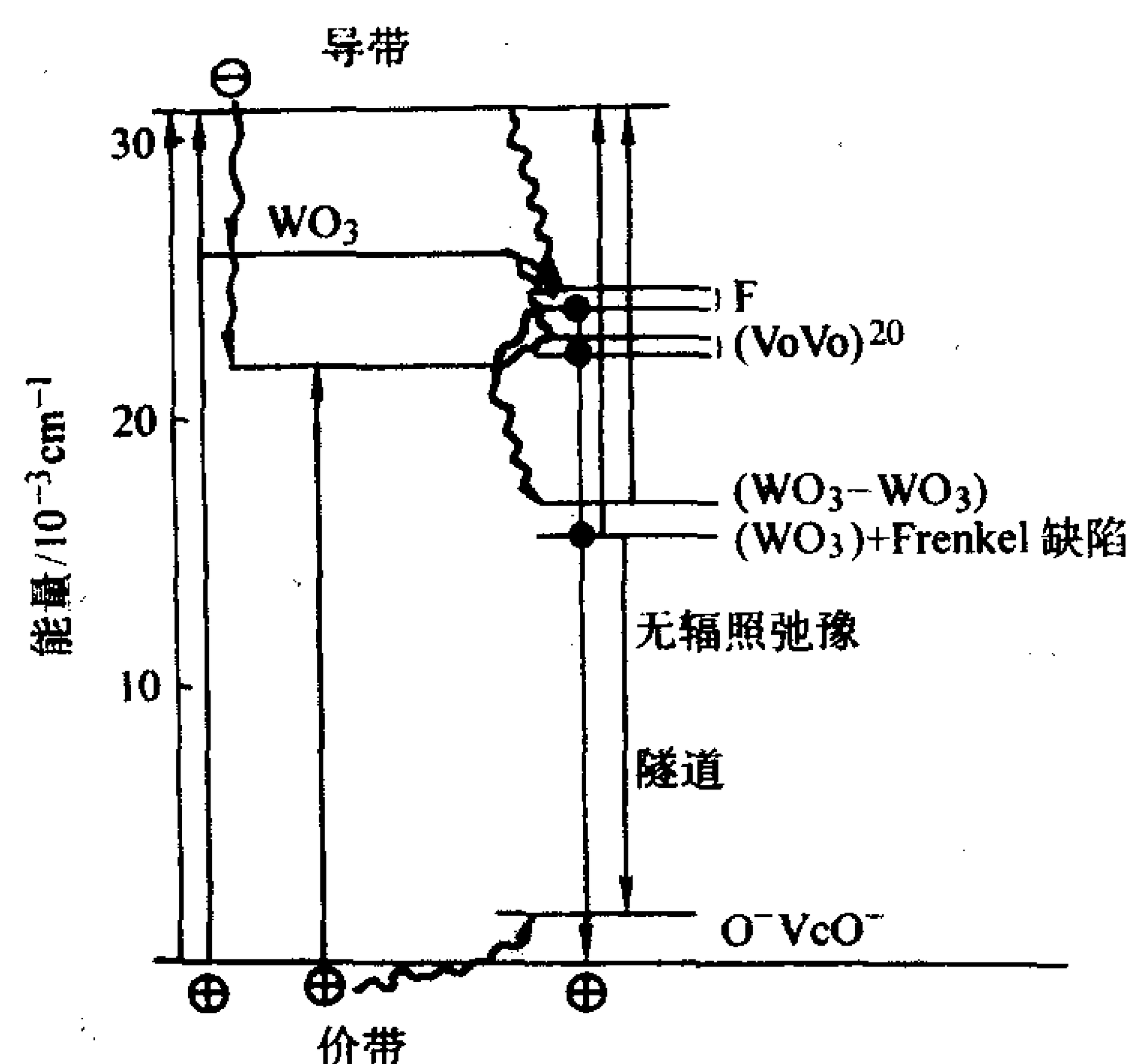


图 6.11-17

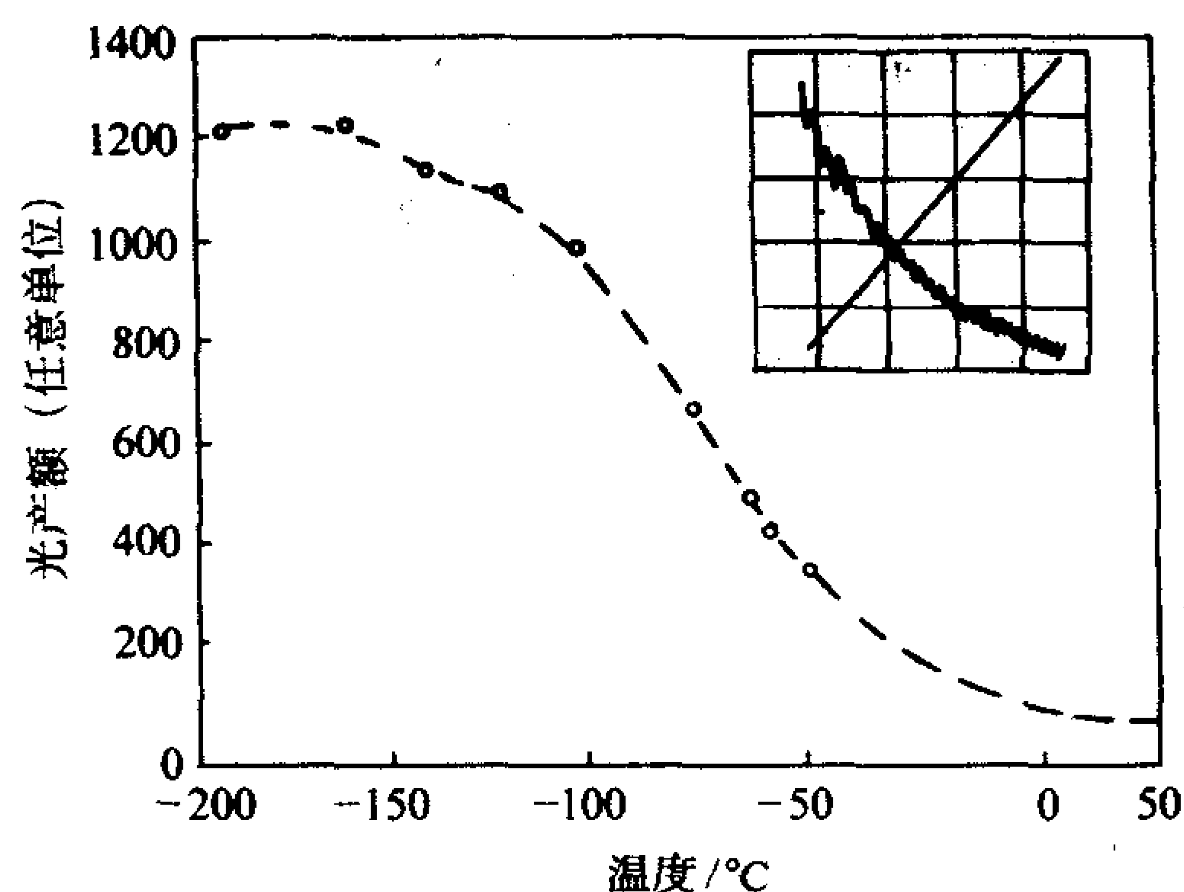


图 6.11-18

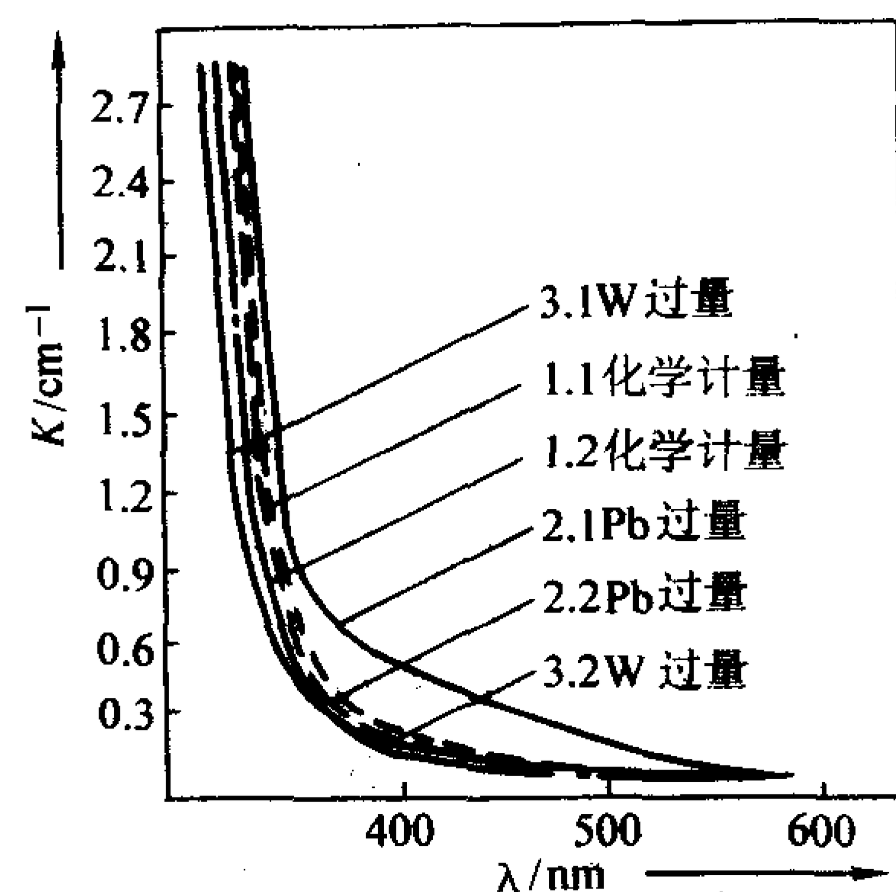


图 6.11-19

（4）透光特性

关于PWO晶体的透光特性已有较多的文献进行了报道，但对其透射光谱和吸收光谱却不尽相同，在500 nm以下的透光率存在着明显的差异。很多晶体在吸收边附近存在一个350 nm吸收带，从而使其透射截止波长向长波方向位移，位移量视350 nm吸收带的强弱而定，还有些晶体在蓝光区存在一个420 nm吸收带而显黄色。正是由于在350 nm和420 nm吸收带的存在，使得PWO晶体的透射光谱呈现多样性，具有不同的透射截止波长。透射边缘的透光率随着波长的增大或平缓或陡峭而增加。在420 nm处或有沟谷和平台，文献多认为透射边缘的陡峭程度与420 nm处的沟谷或平台有直接关系。

由于350 nm处吸收带的强弱与晶体的辐照硬度有关，而420 nm吸收带的强弱又与晶体的光产额和快/慢衰减分量的比值间接相关，所以对350 nm和420 nm吸收带的成因及影响的有关因素是大家关注的一个研究课题。

Su. Borodenko等发现，PWO晶体透光率和透射截止波长与生长气氛有关，惰性氮氛（Ar.N_2）中提拉生长的晶体透光率较高，透射截止波长较短，而在氧化气氛（空气）中生长的晶体不仅透光率低，而且截止射波长也较长。MV.Korzhik等报道，熔体的组成（偏铅熔体，偏W熔体和化学计量熔体）对提拉晶体光吸收边的影响十分明显，而且结晶次数对晶体的吸收边似乎也有影响，见图6.11-19。

W.Van LOO发现温度对PWO晶体的吸收边影响甚大，随温度升高，光吸收边逐渐向长波方向移动，从4.2 K的4.10 eV变化到226 K的3.95 eV，认为吸收边是由两个部分重叠的吸收带构成。J.A.Groenmk等研究了PWO晶体近吸收边的偏振性，发现其中较低能量吸收带具C向偏振性。对350 nm和420 nm吸收带的成因及两上吸收带之间是否存在着联系是研究PWO晶体的重要内容。从文献中得知，350 nm和420 nm吸收带的形成似乎与再结晶次数生长及退火气氛、熔体的使用历史、掺质与否等因素均有关系。

S.C.Sabharwal等从剩余熔体中提拉晶体其透射光谱在420 nm处仍增加，而350 nm吸收减弱。

A.N.AnnenKov报道中看出，掺Nb^{5+}和非掺质的晶体透射光谱是不同的，掺Nb^{5+}能削弱甚至抑制350 nm吸收。但是420 nm处的吸收带仍然存在，掺Nb^{5+}似乎不能抑制420 nm处的吸收。M.NiKl等发现Yb^{3+}能使420 nm吸收增强，而350 nm吸收减弱。由此可见，Yb^{3+}对这两种色心的作用是不同的，当掺K^+时350 nm和420 nm的吸收明显的都增强。

（5）PWO晶体热释光

热释光是研究固体缺陷的常用手段之一，通过对PWO晶体热释光的研究，可以分析出晶体中陷阱的大致种类和深度、电子或空穴在各种缺陷中的分布及外界条件对这种分布的影响，这对晶体的发光机制特别是杂质缺陷中心的了解是有益的。M.Springis在11 K条件下，测量了305 nm辐照射20 s的PWO晶体的热释光谱，发现峰值为135 K、160 K、170 K和203 K四个热释光峰，对应的四个陷阱激活能分别为0.33 eV、0.51 eV、0.52 eV和0.49 eV。认为晶体最强发光主峰(465 nm)起源于与钨氧基团有关的本征缺陷。P.Lecoq等对UV光激发的PWO晶体热释光进行研究，其结果表明：在-190~50℃温度范围内，晶体陷阱中的电子（或空穴）释放后进人绿光中心，这些陷阱在更高能量下，也是自由载流子的有效陷阱，同时晶体的X射线激发的热释光和热电导实验表明，陷阱俘获的载流了热激活后将通过导带（或价带）复合发光。

L.L.Nagornaya等测定了不同条件下提拉的PWO晶体热释光，发现热释光谱的峰值分别为95 K、110 K、150 K、185 K、210 K和270 K。所有的热释光峰均伴随热电导峰，说明陷阱中的电子经过导带复合发光。从化学计量比熔体提拉晶体的热释光最强峰位于95 K，从富铅熔体中生长的晶体热释光最强峰位于110 K。在热释光谱中没有发现蓝光带，说明PWO晶体中蓝光是分立中心发光，而绿光则有复合发光特征。M.Martinei等对坩下降法（原料纯度4 N）和提拉法（原料纯度5 N）生长的PWO晶体热释光与热电导进行了测量，其结果显示，前者为100~130 K，160~200 K和220~300 K温度区间内均可观察到热释光峰的存在；而后者仅在120 K附近有热释光峰，由于提拉法所使用的原料纯度高，排杂能力强，因此认为在120 K附近的热释光峰对应的是与氧空位有关的本征缺陷（如F心与F^+心等），其他的热释光峰则与某些杂质缺陷或杂质引发的晶格畸变所形成的缺陷相

对应。

M. Nikl 等测量了 PWO 晶体室温（293 K）以上的热释光谱，发现热释光峰值位于50℃、100℃与160℃，认为这些不同陷阱能级可能分别对应于 Pb^{3+}、O^-、F^- 心与 F^+ 心等缺陷。

5.5　PWO 晶体光学性能的各向异性效应

PWO 晶体属四方晶系，存在着两个主要结晶方向，即 [100] 方向（或 010 方向）与 [001] 方向。从晶体结构角度分析，$[W\text{-}O_4]^{2-}$ 四面体的二次对称轴与晶体 c 轴平行，四面体成层状分布，$[Pb\text{-}O_8]^{-14}$ 是由沿 c 轴和 a 轴拉长的两个形变的立方体组合而成的十二面体，这两个负离子配位多面体的结晶方位决定了晶体光学性能的各向异性，见图 6.11-20。

（1）[100] 与 [001] 方向透射谱

采用日本 ShimadZU 公司生产的 UV265 型紫外-可见分光光度计，对 PWO 晶体样品沿 [100] 与 [001] 通光方向上的透过率进行测试，测量波段范围为 300 ~ 800 nm，狭逢宽度为 5 nm，透射谱测试结果表明。[100] 方向透过率在整个测试波段内高于 [001] 方向，500 ~ 800 nm 范围内，二方向透过率的差值 δ_T 基本保持恒定，实验中测得 $\delta_T \approx 1\%$；500 ~ 380 nm 之间，随着波长减小，δ_T 开始缓慢增大；380 ~ 350 nm，δ_T 迅速增加，在 350 nm 附近，δ_T 增至最大，此时 $\delta_T \approx 11\%$。PWO 晶体理论透过率曲线的计算结果表明，[100] 方向的透过率确实比 [001] 方向为高，这与实验的结果一致。对比计算和实验的结果，见图 6.11-21a，透过率曲线长波部分理论计算与实验结果吻合较好，但短波部分两个方向的理论计算值与实验结果值有所偏离。而且随着波长变短，偏离迅速增大，见图 6.11-21b，[100] 与 [001] 方向透过率在理论计算上差异很小，即使在 350 nm 附近，δ_{Tex} 差异也不过在 11%左右。因此，造成 [100] 与 [001] 方向透过率显著差异的根本原因并不在于晶体的双折射效应，而是受晶体缺陷影响图 6.11-21a、b 中还可看出，[100] 方向透过率在 375 ~ 800 nm 之间理论值与实验值基本保持一致，可见晶体透过率在 [100] 方向受晶体缺陷影响较小。但在 [001] 方向透过率明显不同。当波长 < 500 nm 时，透过率理论计算值与实验值之间差异迅速增大，说明该方向受晶体缺陷影响明显增大。因为体缺陷对短波段影响比较明显，晶体缺陷大都是在生长界面不稳定造成的包裹体，如 [001] 方向生长的晶体中包裹体，比 [001]、[100] 方向包裹体密度大，因为 [001] 为四次螺旋轴方向，与 [100] 面相比，[001] 面的生长速率快。另外，[001] 而是一个非稳态面，容易受环境相的干扰，易俘获杂质，这是形成体缺陷的重要原因（生长条纹和包裹体等），用坩埚下降法生长的晶体中更加明显，因为生长方向排杂能力较弱，容易产生缺陷。[001] 方向生长晶体中缺陷是导致 PWO 晶体 [100] 与 [001] 方向透过率产生差异的又一个原因。

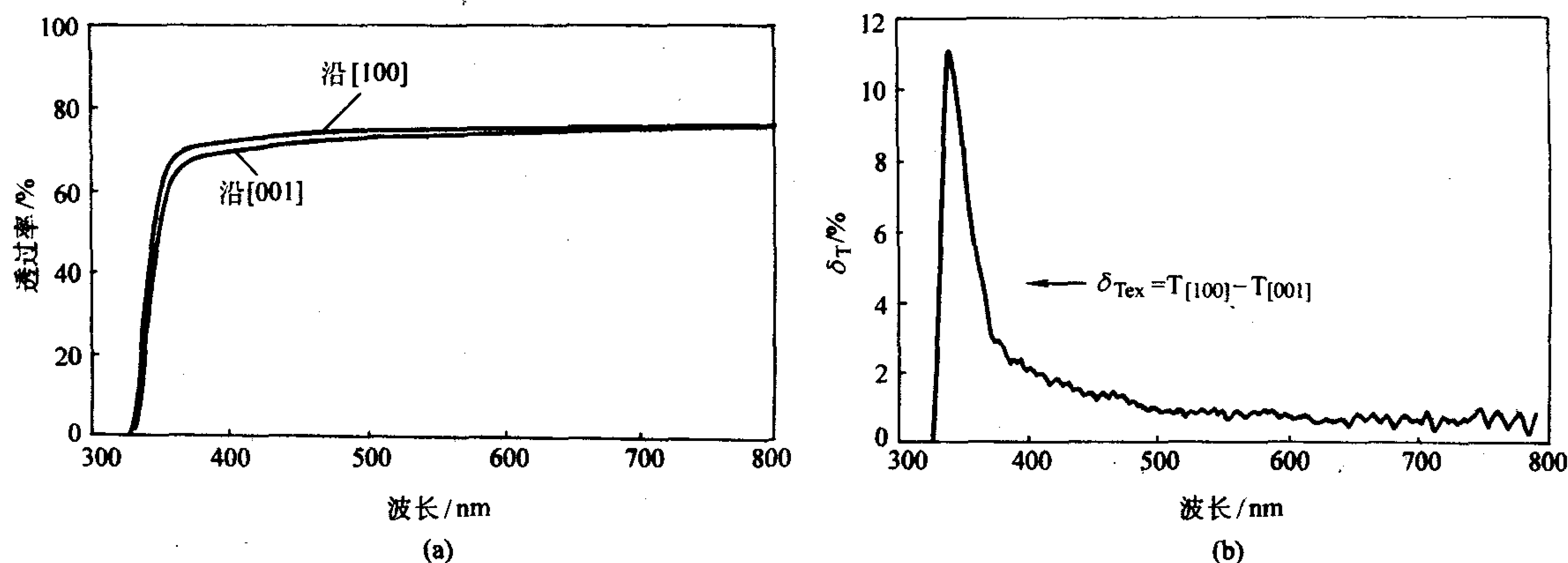


图 6.11-20　PWO 晶体透过率曲线

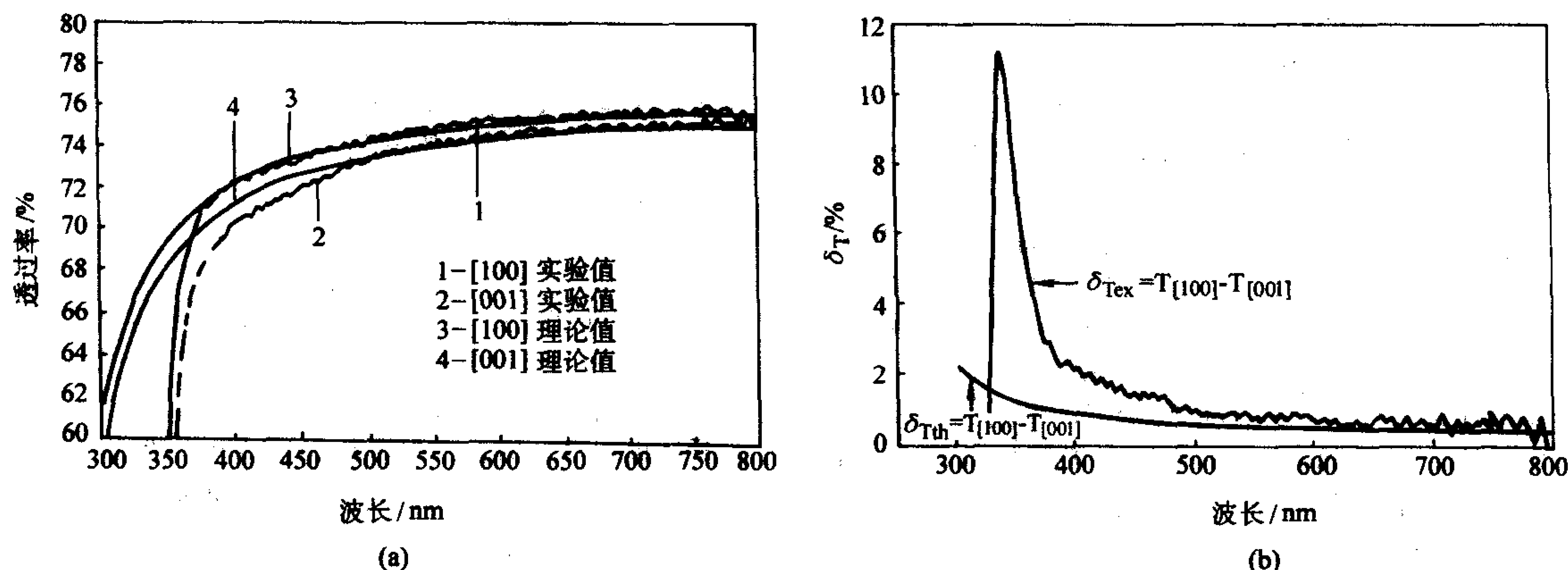


图 6.11-21　PWO 晶体透过率比较曲线

（2）[100] 与 [001] 方向的截止波长

据能带理论，晶体的光吸收边是指能引起带—带跃迁最小光子能量所对应的波长，它是针对理想晶体的。通常晶体光吸收边是通过在低温下测定超薄晶片的吸收谱来确定的。这样可以尽量减少晶体结构缺陷对晶体本征吸收的影响。关于 PWO 晶体光吸收的具体数值，目前尚无文献报道。宫波采用坩埚下降法生长的 PWO 晶体，在 [100] 与 [001] 面切取厚 1.5 mm 薄片，磨至 0.1 mm 后两面抛光。见图 6.11-22

为测试样品的透过率，室温条件下 PWO 晶体［100］与［001］方向截止波长分别为 305 nm 与 310 nm，［100］方向截止波长比［001］方向紫移 5 nm 左右。这表明晶体在［001］方向对光有较强的吸收作用。这与光垂直的 $[W\text{-}O_4]^{2-}$ 四面体层有关。

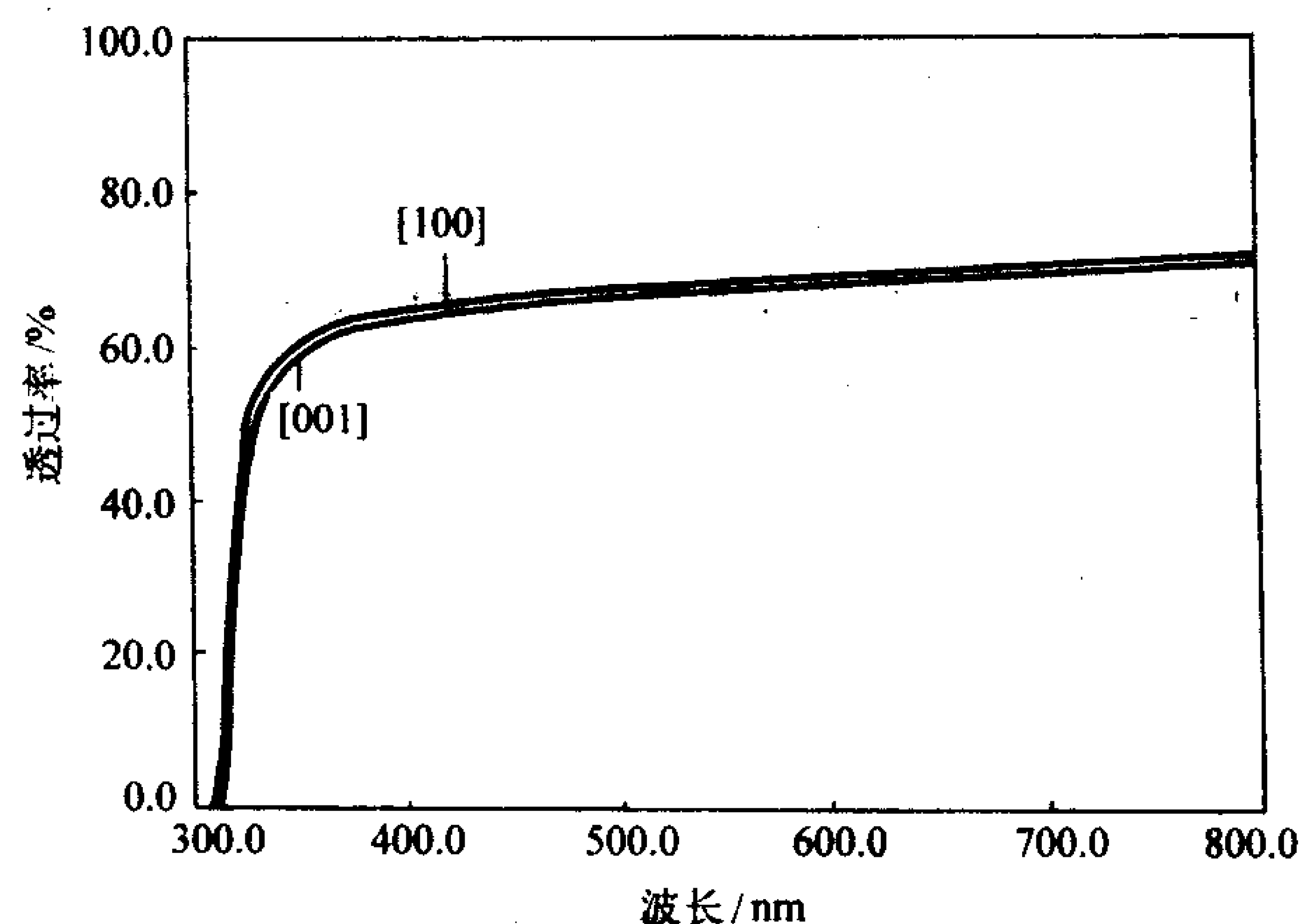


图 6.11-22 截止波长

PWO 晶体光吸收边的起源与其他白钨矿型结构的钨酸盐相同，均源于 WO_4^{2-} 基团中 O 的 2p 电子向 W 的 5 d 空轨道的转移跃迁。R.T.Williams 等对晶体能带结构的计算结果表明，O^{2-} 的 2p 态在邻近 W^{6+} 的极化作用下，分裂成 δ 与 π 轨道，这两个轨道是 PWO 晶体价带的主要组成部分。其中 π 能态的电子占据了价带顶部；W^{6+} 的 5d 态与 O^{2-} 的 2p 态杂化，在赝四面体场中 5 d 轨道分裂成 e 与 t_2 轨道，晶体导带底部由 e 能态的电子充填，导带顶部则由 t_2 能态的电子占据；此外，p_6 的 6 s 态在赝八面体场中与 O^{2-} 离子的 2 P 态杂化，Pb 6s－O_2p_6 在晶体价带底部的下边形成束缚态，同时 Pb 6s－O_2p_6 反键杂化轨道对晶体价带顶部也有部分贡献。据共价键理论，价键的形成在空间具有方向性，即尽可能沿着电子云密度最大的方向。与［100］方向相比，O 的 2p（π）轨道在［001］方向将有更大的电子云密度，这是 π 轨道电子分布特征所决定的。由于晶体光吸收边取决于 O 的 2p（π）电子向 W 的 5 d（e）空轨道的转移跃迁，当光沿［001］方向通过晶体时，O 的 2p（π）电子在该方向上更容易实现转移跃迁。在晶体透射谱中表现为晶体［100］方向的截止波长方向更靠近长波方向。

关于 PWO 晶体发光特性的研究报道很多，多集中在晶体发射光谱的构成及不同发射带的发光中心和发射机制方面的研究，有关晶体结构特征对晶体发射光谱的影响却未见明确的报道。因晶体性能与结构密切相关，故有必要对晶体发射光谱的各向异性效应作进一步探讨，宫波测试了 PWO 晶体［100］与［001］方向的光致发光谱和 X 射线激发发射光谱。

（3）［100］、［001］方向的光致发光谱

PWO 晶体的光致发光谱采用英国 PerKin-Elmer 公司生产的 LS50B 型荧光光谱仪测定。狭缝宽度为 10 nm，扫描速度为 200 nm/min，同时选用 390 nm 的滤光片，测试结果见图 6.11-23。图中激发峰和发射峰，其峰位和峰形在 PWO 晶体［100］和［001］方向并没有明显的差别。对于试样而言，激发峰峰位基本在 312 nm 左右，而发射峰位均在 419 nm。这表明晶体的发光机制并不因晶体方位而改变，同时晶体以蓝光为主。

（4）［100］与［001］方向的 X 射线激发发射谱

测试样品时 X 射线管工作电压为 80 kV，工作电流为 4 mA，

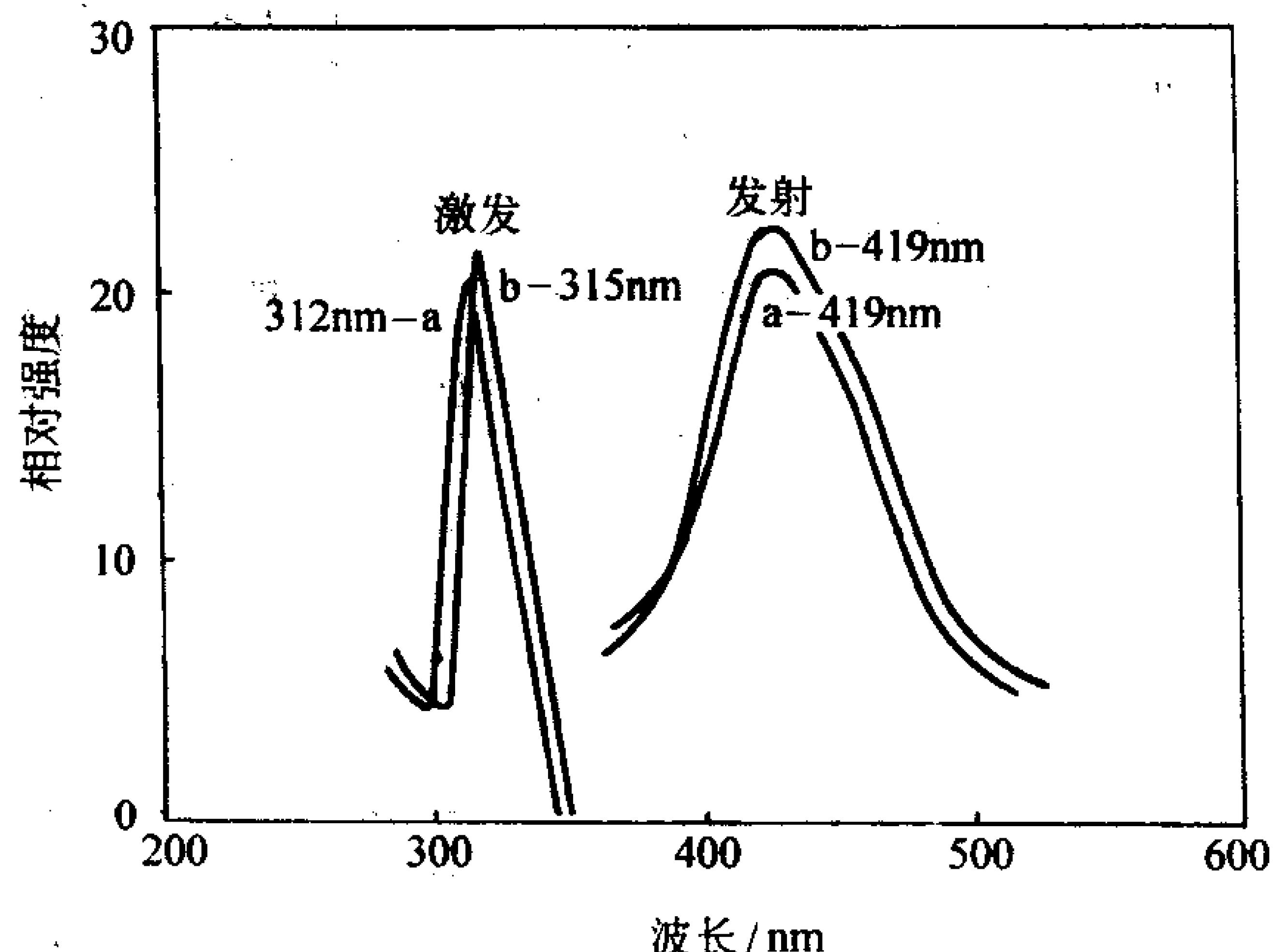


图 6.11-23 光致发光谱

记录仪扫描速度为 60 mm/min，测试结果见图 6.11-24，从图中可以看出，晶体的发光机制不随晶体方向而变化晶体发射峰的峰位，峰形在两个方向基本一致，晶体发光均是以蓝光为主，主峰位于 424 nm 左右，对比晶体的光致发光谱、X 射线发发射光谱的峰位要向长波方向移动 5 mm 左右。两种激发方式下发射峰峰位的微小差异则认为是由于 X 射线激发得更深，吸收较严重所引起的。PWO 晶体无论是光致发光还是 X 射线激发发光，从发射峰的相对强度看，［001］方向比［100］方向强。这意味着［001］方向的发光效率比［100］方向高。

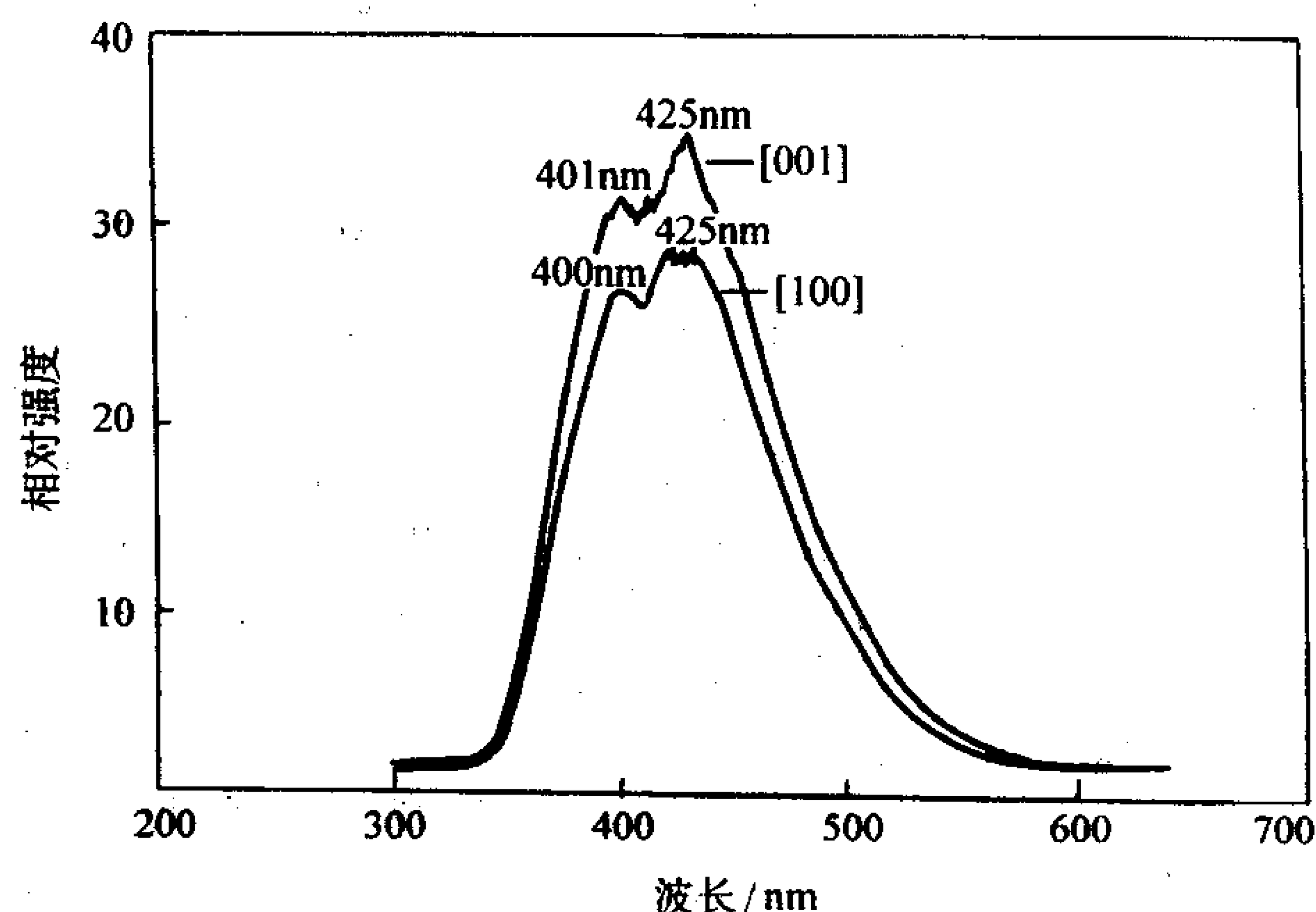


图 6.11-24 X 射线激发发射谱

（5）晶体发光效率各向异性效应

发光效率是表示闪烁体所吸收的粒子能量转变为光的本领。它常用光输出和能量转换效率来表示，在一次闪烁过程中产生的光子数 R 与带电粒子在闪烁体内损失的能量 E 之比称为光输出，即 $S = R/E$。式中 S 表示光输出，单位通常采用光电子数/MeV，即 p.e/MeV。

宫波测试了 PWO 晶体发光效率，样品沿［100］方向的输出为 25.1 p.e/MeV，沿［001］方向则为 29.6 p.e/MeV，［100］方向的发光效率明显低于［001］方向，约低 15%左右。通过对晶体透光性能的研究，证明 PWO 晶体［100］方向比［001］方向有更高的透过率，尤其在短波部分（PWO 晶体发射波长附近）。一般透过率高的方向，发光效率亦高。但是 PWO 晶体透过率较低的［001］方向却比透过率高的［100］方向有更高的发光效率。现将坩埚下降法生长的 PWO 晶体样品所测定的［100］与［001］方向的发光效率结果列于表 6.11-7，由表中所列的实验结果可以看出，晶体的发光效率受晶体中缺陷的影响，具体表现为不同样品在同一方向

具有不同的光输出，另一方面可以看出晶体的发光效率受晶体结构的影响，表现为同一晶体在不同方向光输出不同，[100] 方向的光输出始终低于 [001] 方向，实验样品测试结果，[100] 方向光输出一般低于 [001] 方向 10%~15%左右。

表 6.11-7 PWO 晶体在 [100] 和 [001] 的发光效应

样品	发光效应/（p.e/MeV）	
	[100]	[001]
1#	21.2	24.8
2#	22.5	26.7
3#	16.9	19.4

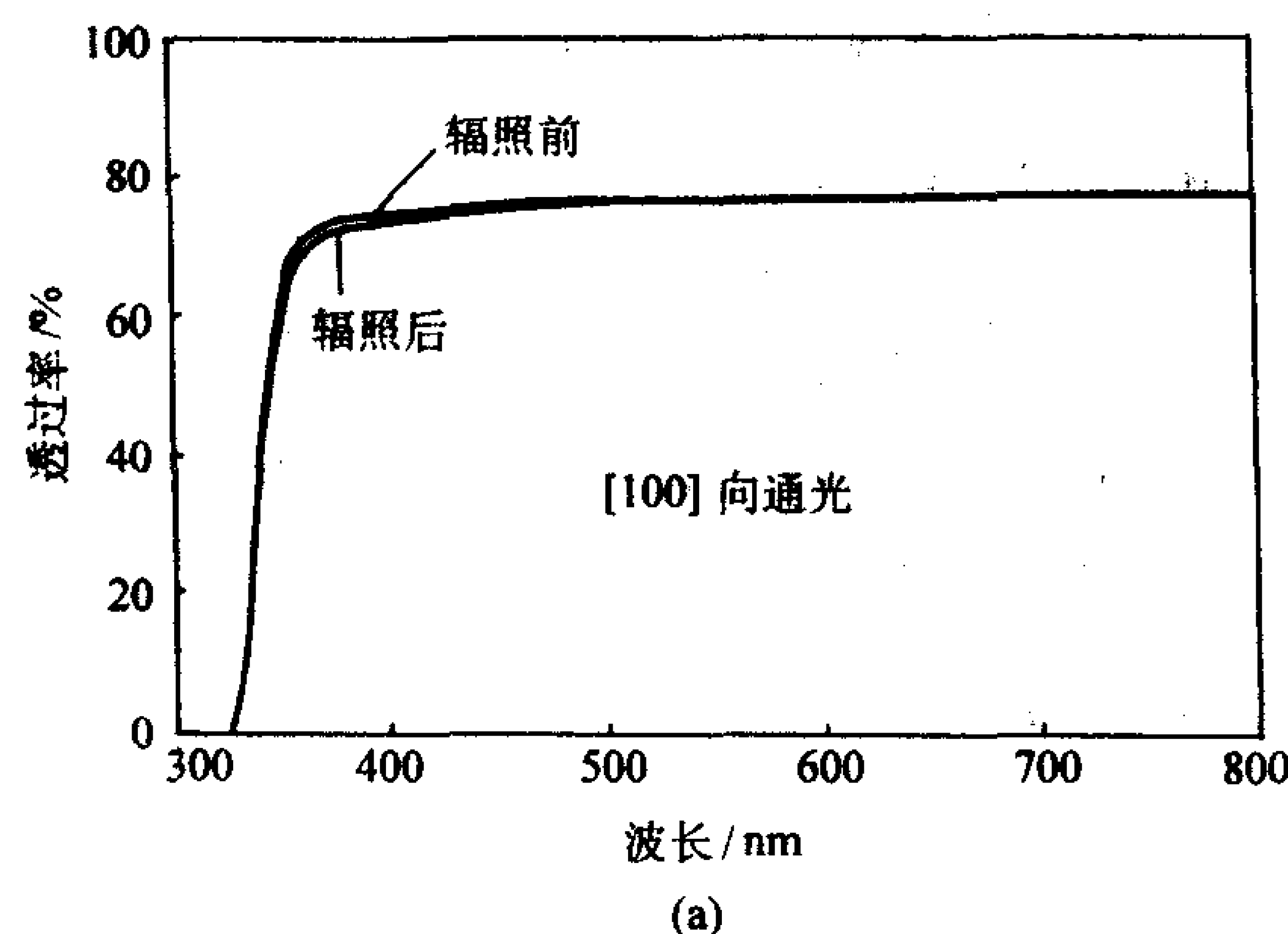
（6）[100] 与 [001] 方向辐照性能

PWO 晶体样品的辐照实验，采用 1 000 W 高压紫外光源泵灯作辐照源，辐照时间为 20 min，辐照前晶体已预先退火，退火气氛为空气，退火温度为 200℃，时间为 24 h。POW 晶体经辐照后，其辐照效应主要体现为晶体透光性能及光输出的变化。

1）[100] 与 [001] 方向透光性能　PWO 晶体辐照后 [100] 与 [001] 方向透过率变化见图 6.11-25a、b。从图中可以看出，晶体 [100] 与 [001] 试样经辐照后透达率均有所下降，尤以 [001] 方向最为明显，透过率 δ_T 变化大于 [100] 方向，并且在某些波段范围内 δ_T 的变化要大于其他一些波段，这意味着辐照后晶体产生了诱导色心吸收带。通常可通过辐照诱导吸收系数 μ_{ir}的变化来研究吸收带的情况，μ_{ir}可按下式计算：

$$\mu_{ir} = 1/d \ \ln \ (T_0/T)$$

式中，d 为测量时晶体的通光光程；T_0 为辐照前晶体透过率；T 为辐照后晶体透过率。



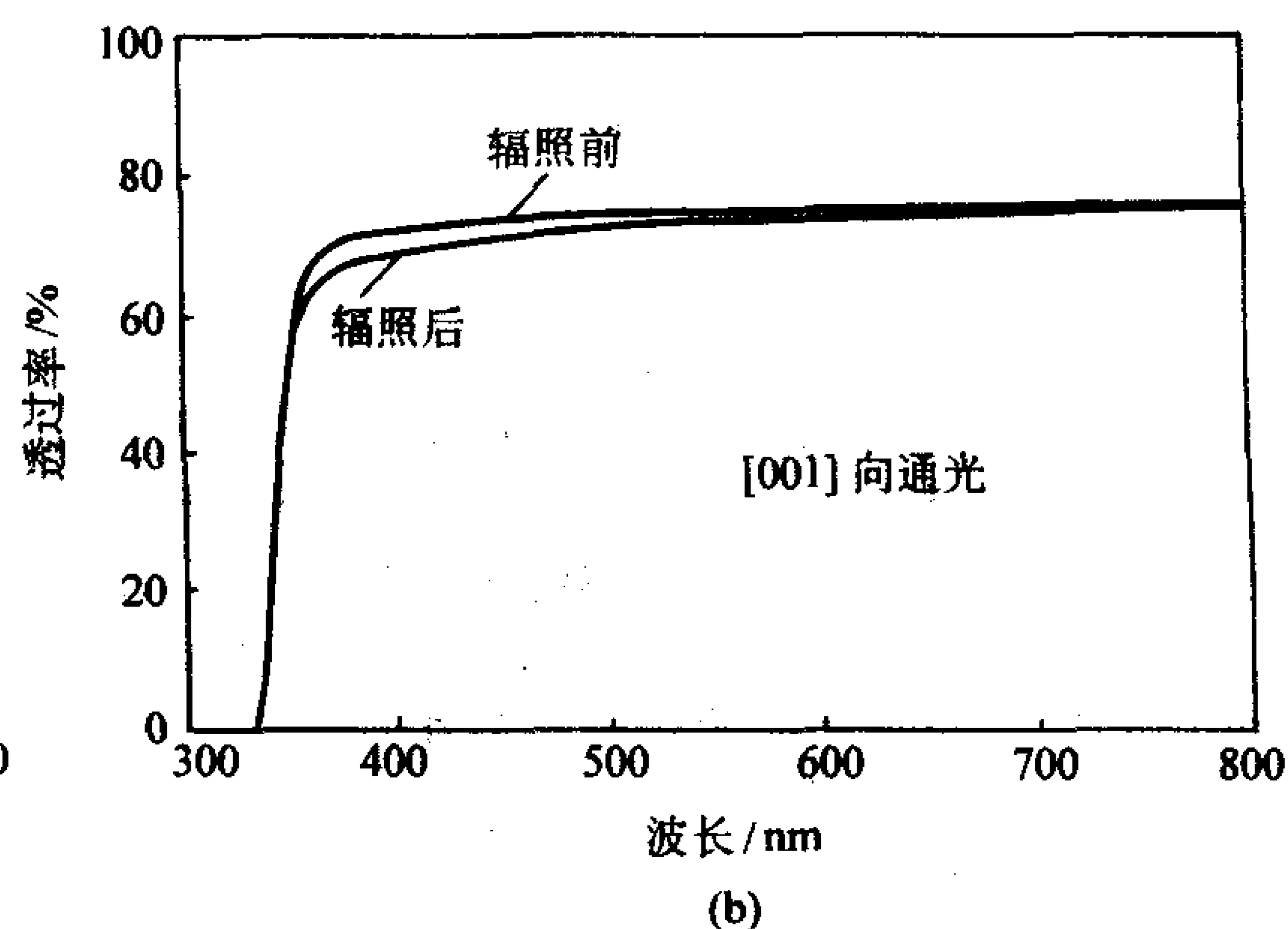


图 6.11-25 PWO 晶体辐照后透过率变化曲线

根据上式可得出晶体 [001] 与 [100] 方向辐照诱导色心吸收谱，见图 6.11-26。结果表明，PWO 晶体 [001] 方向辐照后明显的可以观察到 350 nm、420 nm 与 500~700 nm 的吸收带，而 [100] 方向 350 nm、420 nm 的吸收带均较弱，500~700 nm 的吸收带几乎观察不到。且 [001] 方向上的辐照诱导吸收吸数在测试波段 350~650 nm 范围内均大于 [100] 方向，由此可见晶体辐照诱导色心在 [001] 方向的密度大于 [100] 方向，这与晶体中体缺陷在 [001] 方向的密度大于 [100] 方向是一致的，它表明了晶体的体缺陷对色心的形成是至关重要的。

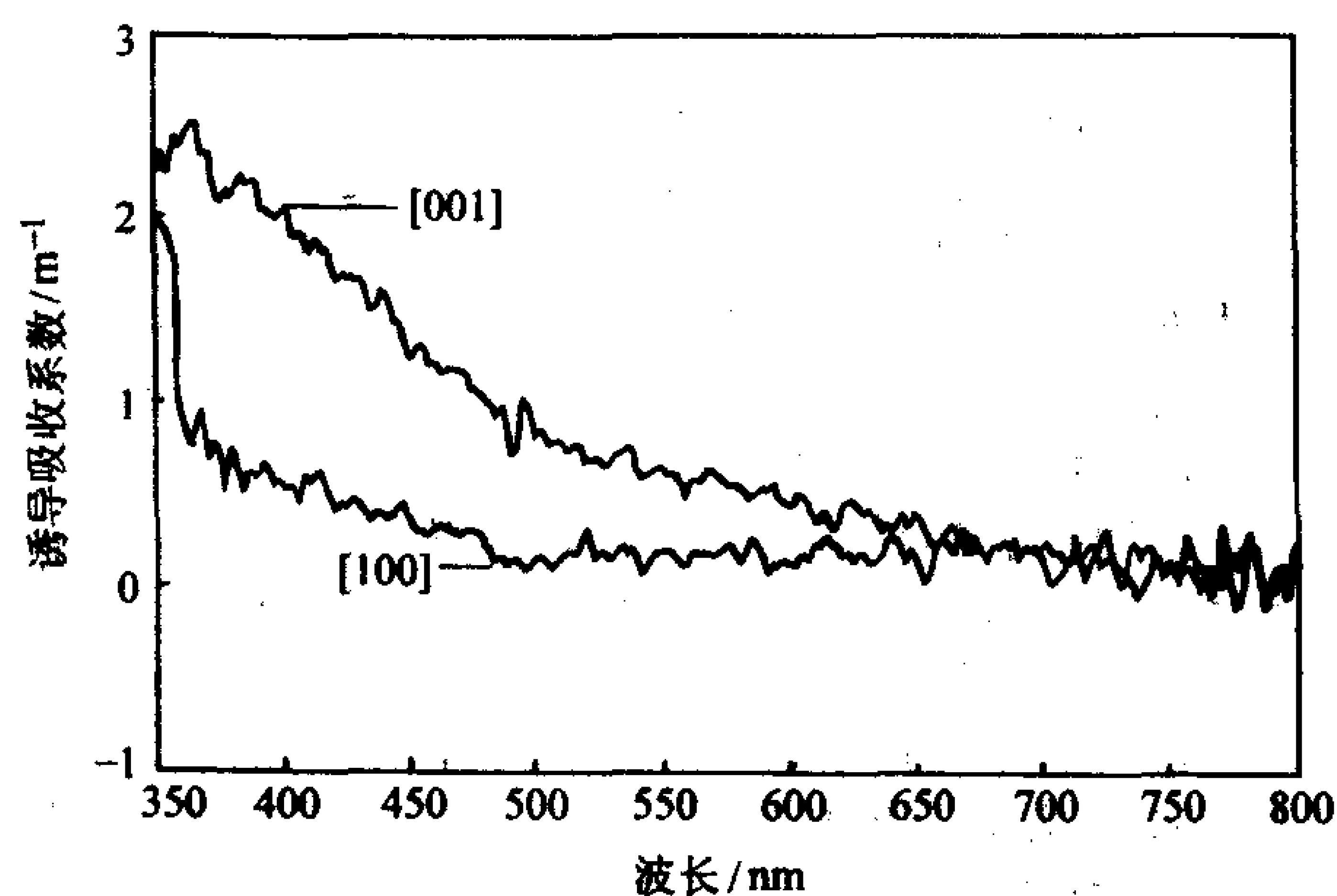


图 6.11-26 辐照诱导色心吸收谱

2）[100] 与 [001] 方向光输出　PWO 晶体 [100] 与 [001] 方向试样辐照后 [100] 与 [001] 方向试样的光输出均表现为降低。但是 [001] 方向降低幅度（4.1%）要大于 [100] 方向（1.6%）。为进一步比较晶体 [100] 与 [001] 方向样片经辐照后性能的差异，测量了晶体经过不同辐照时间后的光输出。从图 6.11-27 中发现随着辐照时间的增加，即随辐照剂量的增加，晶体 [100] 方向的光输出降低幅度明显低于 [001] 方向。

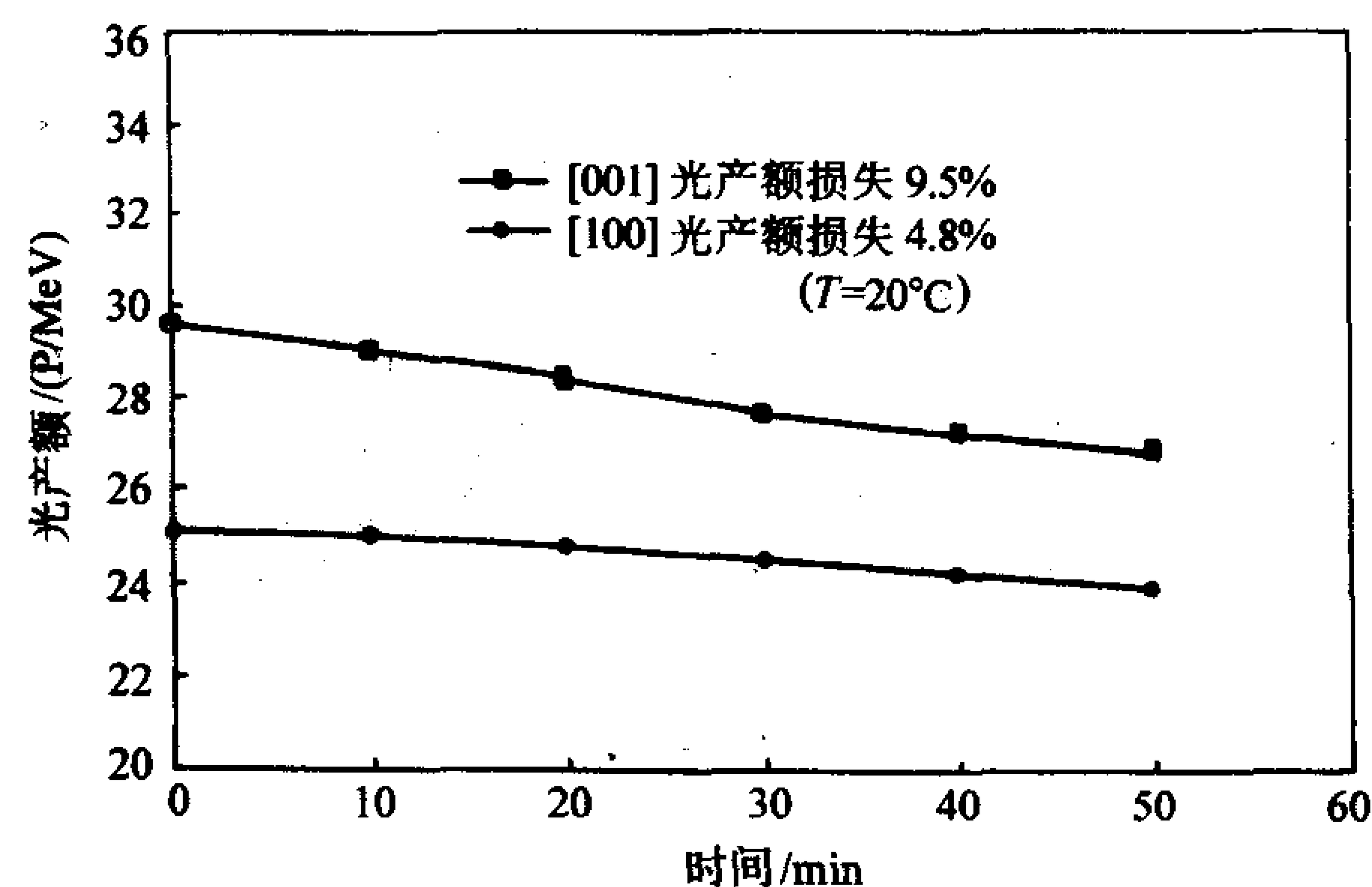


图 6.11-27 光产额与辐照时间的关系

从以上事实表明，PWO 晶体 [100] 方向的抗辐照性能优于 [001] 方向。众所周知，闪烁晶体的辐照损伤与晶体中的缺陷密切相关，欲提高晶体的抗辐照损伤能力就要从减少和消除晶体的缺陷入手，研究表明，PWO 晶体中存在着 Pb、O 空位以及由它们形成和诱导的各种缔合缺陷（体缺陷、面缺陷）。在众多类型的缺陷中 O^- 与 O^- $V_O$$O^-$（Pb）缺陷心在辐照过程中容易接受自由载流子的电荷补偿，它是 PWO 晶体辐照产生色心的主要原因。从晶体结晶化学角度

分析，晶体发光基元为 $[Pb\text{-}O_8]^{12-}$（350 nm）和 $[W\text{-}O_4]^{2-}$（420 nm）。晶体中缺陷是影响其闪烁性能的关键，因为在缺陷周围 $[Pb\text{-}O_8]^{14-}$ 和 $[W\text{-}O_4]^{2-}$ 四面体都会产生氧的悬键。这些悬键容易吸附原料中的阴、阳离子杂质，使晶体结构的完整性遭到了破坏，降低了晶体的闪烁性能，因此抑制晶体缺陷的形成除了控制生长的工艺因素之外，适当在晶体中掺质也是一个有效的途径。

5.6 PWO晶体掺质研究

（1）一价阳离子

J.A.Groenink 等研究了 PWO 体 K^+、Na^+ 掺质效应，发现掺 K^+ 后晶体蓝、绿发光的强度没发现明显的变化，晶体的导电率增加，Na^+ 掺质后可诱导晶体发红光。M.Nikl 等人报道了掺 100 ppm K^+ 的 PWO 晶体透射谱，发现 420 nm 出现明显的吸收带。张明荣[6]等对掺 Na^+ 的 PWO 晶体样品的透射谱与 X 射线发射谱进行了研究，发现同未掺质样品相比，掺 Na^+ 样品在 420 nm 出现强的吸收带，随着晶体中 Na^+ 含量的增加，该吸收进一步增强。同时在 370 nm 出现弱的吸收带。由于吸收带的产生，晶体对蓝光吸收严重，绿发光相对增强。降低了晶体发光的快/慢发光分量比，使得平均衰减时间增加，因此认为 Na^+ 对 PWO 晶体而言是有害杂质。

从现有的研究结果来看，一价阳离子掺质对 PWO 晶体的闪烁性能呈负面影响，其作用是一价阳离子占据了 Pb 的位置后，由于局域电荷平衡的需要，将在晶体中诱发氧空穴心的形成，M.Nikl 与 M.korzhik 等均认为氧空穴心是 PWO 晶体产生 420 nm 吸收的原因。

（2）二价阳离子掺质

有关二价阳离子掺质的研究报道极少，这主要是因为 Pb 离子的价态也为正二价。二价阳离子引入并不能使晶体通过局域电荷的变化来抑制本征点缺陷的生成，这样使得掺质二价阳离子的作用也有别于其他价态的阳离子。A.Belsky 等研究了 PWO 晶体中的 Mg^{2+} 掺质，其主要目的是想通过掺 Mg^{2+} 来提高 PWO 晶体的光输出。他们认为 PWO 晶体的荧光激发过程需要一个激子产生的阶段，提高 PWO 晶体激子产生几率并使之稳定的常见方法就是使用等价离子掺质。这是因为 $MgWO_4$ 是属单斜相，Mg^{2+} 掺入有可能在四方相的 PWO 晶体中局部形成某些单斜相，它们能降低二次电子激发的平均距离，从而增加激子产生概率，提高晶体的光输出。A.Belsdy 等研究的初步结果表明，晶体的快分量在发光中的比例较未掺质的晶体有所提高。

（3）三价离子掺质

在 PWO 晶体的掺质实验中，对三价阳离子掺质效应研究是最多的。Bi^{3+}、Yb^{3+}、Gd^{3+}、Dy^{3+}、Eu^{3+}、Pr^{3+}、La^{3+}、Sb^{3} 及 Y^{3+} 等离子掺质的 PWO 晶体相继被生长出来，对其性能也得到了广泛研究。选择三价离子作为 PWO 晶体掺质的基本思想是由于 PWO 晶体最基本的点缺陷为铅空位与氧空位，其铅空位诱发的 Pb^{3+} 与 O^- 空穴心与其相关的缺陷则是晶体产生 350 nm 与 420 nm 吸收带的根源。因此，当三价阳离子占据 Pb 格位后，其空间电荷为 +1 价，可替代 Pb^{3+} 与 O^- 空穴心对铅空位进行电荷补偿，从而可有效抑制 Pb^{3+} 与 O^- 空穴心的生成。实验证明，La^{3+} 和 Y^{3+} 掺质的 PWO 晶体，其晶体的透光性能与辐照硬度均得到明显提高。

La^{3+} 掺质 PWO 晶体与未掺质晶体相比突出的特征是透过率有显著提高，尤其是短波部分，同时晶体截止波长紫移。随着 La^{3+} 掺质量的增加，晶体透过率随之提高，进一步研究表明，La^{3+} 掺质并未影响晶体的发光机制。晶体的辐照硬度显著提高，辐照硬度的改善与 PWO 晶体 350 nm 本征吸收带得到有效抑制有关。但 La^{3+} 掺质后对晶体的发光有猝灭作用。沈定中研究组对 PWO 晶体掺 Y^{3+} 的效应作了细致的研究，其结果表明掺 Y^{3+} 的 PWO 晶体在 350 nm 与 420 nm 吸收带均得到有效抑制，晶体透过率及光输出得到明显提高，其中晶体发光的快/慢分量比显著增加，对于 23 cm 的 Y^{3+} 掺质 PWO 晶体，100 ns 内的光输出与 1 000 ns 内的光输出之比，最高可达 99%，同时辐照硬度也得到明显改善。通过研究晶体沿生长方向不同部位的透射谱与发光性能的比较，发现掺 Y^{3+} 的 PWO 晶体的发光性与透光性能均匀性较好，可以达到 CMS 的使用要求。

（4）五价阳离子掺质

掺质的五价阳离子 Nb^{5+}。其掺质作用机制与三价阳离子类似，也是在晶体引入新空穴心来对 Pb 空位进行电荷补偿。从而抑制晶体中 Pb^{3+} 和 O^- 空穴心或与其相关的缺陷生成，不同的是 Nb^{5+} 进入晶体后占据 W^{6+} 格位，进而形成 $NbO_3 + F^+$（俘获一个电子的氧空位）空穴心。M.V.KorZhik 等研究了 Nb^{5+} 在 PWO 晶体中的掺质效应后发现，Nb^{5+} 掺入可抑制晶体中 350 nm 吸收带，提高短波部分的透过率，晶体的辐照硬度也略有提高，光输出未见明显变化，但是晶体的平均衰减时间增加，即晶体发光的快、慢分量比降低。张明荣等人对坩锅下降法生长掺 Nb^{5+} 的 PWO 晶体的研究结果进一步证实了 Korzhik 等的研究结论，Nb^{5+} 对 350 nm 吸收带的抑制作用是显著的。但对 420 nm 吸收带的影响却不明显，同时发现掺 Nb^{5+} 的晶体沿生长方向的透过率差别比未掺质的晶体大，暗示出 Nb^{5+} 并不能改善纵向的晶体光学均匀性，M.Kobayashi 等给出的 Nb^{5+} 在 PWO 晶体中的分凝系数 $K = 0.4$ 也充分证明了这一点。

（5）六价阳离子掺质

M.Minowa 等据 $PbMO_4$ 晶体的发光特性推测认为，M_0^{6+} 掺入 PWO 晶体将会导致晶体整体闪烁性能下降，同时晶体的绿发光增加，平均衰减时间延长。R、Y、Zhu 与 Kobayashi 等分别采用辉光放电质谱学（Glow Discharge Mass Spectroscopy，GDMS）方法对发光慢分量比重较高的晶体样品进行了全元素定量分析，发现 M_0^{6+} 含量的确较高，从而证实了 Minowa 等的推测。A.Annekov 等发现，M_0^{6+} 掺入 PWO 晶体可使晶体的光输出提高了 3～4 倍，但晶体快、慢分量比较低。这表明尽管 M_0^{6+} 掺质的 PWO 晶体在中、低能量的物理实验中仍有潜在的应用前景。

5.7 坩埚下降法生长 PWO 晶体

坩埚下降法生长晶体，基生长工艺稳定，方法简便，有利于大规模生产。由于生长过程中熔体的对流差，排杂困难，属于强迫生长，对晶体质量量有一定影响，因此对原料纯度的要求比较高。

（1）原料的纯度

晶体中杂质会导致晶体缺陷的形成，对晶体的光吸收、发光和光损伤有很大的影响，但是原料纯度的提高会带来工艺上的难度和成本的提高，欲提高一个数量级的原料纯度价格上需提高一倍甚至几倍，因此要根据生长实际需要来提出对原料中杂质的控制度，例如生长 PWO 晶体时有些原料中杂质是有害的，则必需控制。如 Fe^{2+}、Fe^{3+}、Yb^{3+}、Bi^{3+}、Na^+、K^+ 等会导致 420 nm 波段的吸收，而 MO^{2+}、Ca^{2+} 会导致闪烁慢分量的增加。在原料中 Y^{3+}，La^{3+} 和 Nb^{5+} 等不仅无害而且会提高晶体的透过率和发光效率而且对抗辐照损伤也会有不同程度的改善，所以合理的提出对原料纯度提出要求是制备 PWO 晶体的一个重要问题，根据 5N PbO 和 4N 的 WO_3 原料中 PbO 与 WO_3 粉末原料，采用辉光放电质谱学 GDMS（Glow Discharge Mass Spectrocopy）方法进行元素定量分

析，见表6.11-8。

表6.11-8　原料及其杂质含量测试结果

测试元素	原料及其杂质含量测试结果（质量分数）/10^{-6}			
	WO_3	WO_3	PbO	PbO
Fe*	0.35	0.71	0.09	0.07
Mn	0.02	<0.01	<0.01	<0.01
Cr*	0.11	0.19	0.05	0.03
Cu	0.08	0.16	0.09	0.10
Ca*	0.63	0.79	0.22	0.05
Mg	0.04	0.04	0.05	0.01
Al*	0.30	0.25	0.85	0.70
K*	0.32	0.47	<0.05	0.15
Na*	0.15	0.16	0.02	0.08
Mo*	0.20	0.27	<0.01	0.01
Si*	0.65	0.42	0.27	0.15
Cl*	2.0	1.9	0.5	0.60
As*	1.9	4.7	<0.01	<0.01
Y	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Sb*	0.20	0.32	<0.05	<0.05
La	0.01	0.01	<0.005	<0.005
Total	<6.97	<10.41	<2.285	<2.035

注：* 表示原料中含相对高的杂质。

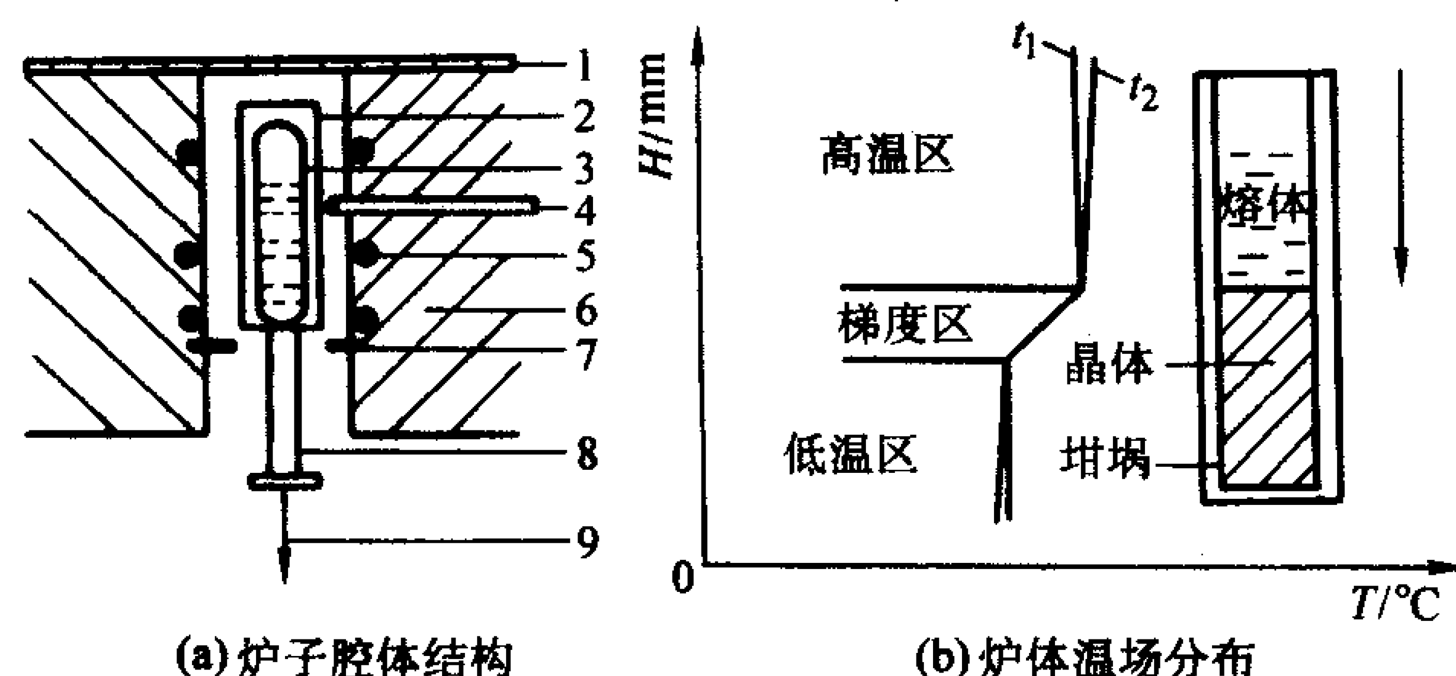
表中的杂质元素存在的范围是允许的，严格的控制生长条件是可以生长出优质PWO单晶体，因为在生长过程中合理选择生长工艺条件，在生长过程中具有一定的排杂能力。(在生长晶体的后期，晶体顶部急冷部位杂质相对比较浓集)。

(2) 晶体中杂质分布

坩埚下降法生长晶体时晶体生长过程中有一定的排杂能力。对所生长的晶体分段取样，采取不同部位进行GDMS全分析，Li、Na、Al、Si、K、S、Cl、Mn、Fe、Ni、Cr、As、Mo、Cu、Sb和Y等杂质沿晶体生长方含量逐步增加，由此可见，这些元素分凝系数大多小于1。Ca、Ba等杂质在晶体中的分布则相反，是沿着晶体生长方向逐渐减少。

(3) 坩埚下降法生长装置

坩埚下降法生长PWO晶体的装置主要由三部分组成：生长炉、引下系统与温度控制系统，见图6.11-28。



(a) 炉子腔体结构　　(b) 炉体温场分布

图6.11-28　坩埚下降法生长钨酸铅晶体示意图

1—顶盖；2—陶瓷引下管；3—铂金坩埚；4—炉温热电偶；5—加热棒；6—保温砖；7—隔热板；8—坩埚基座；9—引下系统

t_1—高温区，t_2—低温区

整个炉膛自上而下分为三个生长区域：熔化PWO多晶体的高温区、晶体生长的梯度区和晶体保温及退火的低温区。炉膛由高铝砖构造而成，用石棉纤维做隔热材料，使用硅碳棒作为加热源，可在高温区形成1 300℃以上的稳定温场。低温区无独立的加热源。在炉膛高、低温区之间是具有一定厚度的隔热层，通常由耐火材料制成，其作用是形成晶体生长所需要的梯度区。由于从熔体生长晶体其结晶过程的推动力就是依靠纵向温度梯度造成的固液界面上的过冷而产生，因此，需求合适的温度梯度对晶体生长十分重要。通过改变隔热层的厚度、形状及其与坩埚的相对位置，以及改变发热体的功率可以有效调节温度梯度，进而改变晶体的结晶状态，提高晶体的品质，坩埚置于氧化铝管中（引下管）内并充填氧化铝粉支撑和保温。引下管置于由马达和齿轮构成的引下装置上，以便能在炉膛内方便的上升和下降，下降速度通过马达的转速和不同齿轮组合进行调节，保温采用PtRh 10-Pt型热电偶，电偶分上偶和下偶两对；外套刚玉管加以支持和保护。上偶测温点置于坩埚上部熔体段，用以监测溶体的溶化温度，下偶测温点与籽晶顶面基本保持同一水平高度，用以监测籽晶的接种温度。

温度控制设备采用上海德华仪表厂生产的TCW温度程序控制仪。控温热电偶仍采用PtRh 10-Pt型热电偶，控温系统采用闭环的模拟PID调节方式对炉温进行控制，控温过程通过毫伏定值器，给定炉温，由置于炉膛内最高温度区的热电偶测定实际炉温，如果热电偶的热电势与定值器输出的毫伏值有偏差，此偏差经过毫伏放大器放大送入PID调节器，再经可控硅触发器去推动可控硅执行器，来相应调整加热功率以使偏差消除达到精确控温的目的。

5.8　提拉法生长PWO晶体

提拉法的创始人为Czochrashi（1918)。该方法实用性强，至今仍是晶体生长的一个重要方法，后来在此基础上又作了许多改进。20世纪初日本国立无机材料研究所（The National Institute for Reseazch in Lnorganic Malezils，NIRIM）发展了双坩埚加料提拉法生长恒组分化学计量比LN晶体。俄罗斯采用双坩埚加料提拉法生长大尺寸$PbWO_4$已进行工业化生产。

6　锗酸铋晶体（BGO）

20世纪80年代，BGO（$Bi_3Ge_4O_{12}$）晶体以其独特的优良性能在高能物理、核技术等领域中引起人们极大的兴趣与关注。在西欧核子中心建造了一个世界上最大的正、负电子对撞机的轻子探测器（LEP)，BGO晶体用量达十余吨。

BGO有多种同质异构变体，有正交晶系的Bi_2GeO_5，六方晶系的$Bi_2Ge_3O_4$，立方晶系的$Bi_4Ge_3O_{12}$和$Bi_{12}GeO_{20}$等单晶。这些锗酸铋晶体由于成分配比和结构的差异，性能和应用范围有很大差别。

$Bi_{12}GeO_{20}$中Bi_2O_3与GeO_2比为6∶1，是一种性能优良的电声光材料，是制作声表面波延迟线，实时空间光调器的理想材料。$Bi_2Ge_3O_9$，中Bi_2O_3与GeO_2比为1∶3，是一种声光、分光晶体，可以用作声光偏转器，X射线分光光度计等。$Bi_3Ge_4O_{12}$（以下简称BGO）中的Bi_2O_3与GeO_2之比为2∶3，它在紫外线、X射线、γ射线、α射线及高能电子束的激发下会发出宽带可见光，是一种闪烁材料。由于BGO晶体的有效原子序数大，密度高，荧光余辉短，它对γ射线吸收系数为NaI:Tl的2.5倍左右，线性尺寸比可减小6%左右，整个体积可缩小，其发光波段在480 nm处，与普通的光电倍增管能够方便的匹配，所以它在核电子学，核医学、空间物理及高能物理等方面是一种具有独特优势的闪烁材料，备受人们的青睐。

6.1 BGO晶体的特征和主要用途

R.Nitsche于1965年生长出第一根BGO单晶，是针对其光电性能研究而制备的。尽管BGO晶体只具有中等程度的光电效应，但它的透光性好，易生长成大的单晶体，生长条件不要求特殊的保护气氛。这就使得它在光电应用方面备受重视，另外通过对晶体的掺质，会使晶体的光电性能有所提高，这就使人们寄希望于通过掺质来提高BGO电光性能，另外，还开展了对BGO电一机及非线性光学性能的研究。

做为激光基质材料，对BGO晶体中掺质稀土元素的研究也引起了人们的重视。1969年L.F.Johnson研究了BGO: Nd^{3+}的相干发射；1972年S.K.Dickinson等用提拉法生长出Nd.Er.Yb掺质的BGO，并对其性能进行了研究，他们发现BGO掺稀土元素是一种具有中等增益的激光基质材料。后来，F.Raynal，A.A.Kamlnski等研究Eu. Nd掺质BGO晶体的吸收光谱和发射光谱，并且对能级问题进行了分析。1979年A.A.Kamlhkl等进一步研究了多种稀土掺质BGO晶体的生长和发射光问题。关于稀土掺质的BGO晶体有很多问题尚值得进一步研究。1973年M.J.Weber等在研究稀土元素掺质BGO晶体的激光特性时，发现了基质中的Bi^{3+}，从$^3P_1 \to ^1S_0$跃迁会发出荧光，首次测定了BGO晶体的荧光激发谱和荧光发射谱。据常温下荧光衰减时间小于10^3 ns的实验事实，Weber指出了BGO做为一种新型闪烁材料的可能性。此后，不少人开展了BGO晶体闪烁性能及应用的研究。O.H.Nestor和C.Y.Huang从应用角度出发，较早地寻找BGO晶体对γ射线和α射线的响应规律。他们注意到，BGO晶体的闪烁能力与γ射线能量E成线性关系，而能量分辨率则与$E^{-1/2}$成比例关系。Z.H.Cho，Derenzo和M.R.Farakhi等先后将BGO用于X射线断层扫描仪和正离子发射断层扫描仪。1980年以来，A.E.Evass，和D.M.Drake，P.Pavlopoulos等探讨了BGO晶体对高能γ射线和高能电子射线的响应问题，探讨了它作为高能粒子探测器在实际应用中存在的问题。逐渐使BGO的应用从工业、核医学低能领域逐渐拓宽扩展到高能核物理领域。人们将BGO晶体的性能同其他多种闪烁材料进行对比，发现它具有许多优点，主要是：①有效原子序数大、密度高、吸收射线能力强，特别是用于γ射线检测时，用较小的体积可获得相当高的检测效率；②余辉小，用于X-CT和γ-CT的检测器中可提高扫描速度；③高能区能量分辨率精度达到1%，比其他探测器高出一个数量级，特别适用于高能物理领域；④荧光衰减时间短；⑤荧光发射波长在光电倍增管的灵敏区范围内，晶体透明度好，对荧光吸收较弱；⑥晶体不吸潮，易加工。

BGO晶体的应用领域在不断拓宽，在空间物理方面，用它制造γ射线探测器。美国Florida空间天文实验室建立了一种先进的空间γ射线探测器（GRAD），于1982年在航天飞机上进行了试验；美国Losalamos国家实验室制造的BGO电子能谱仪放在同步卫星上用来测量空间2.5~10 MeV高能电子谱。在核物理方面，加拿大原子能有限公司在研究重离子物理中发现，用BGO制造的4π探测阵列提高了γ中子检测率。Pittsburgh大学和Sauth Carolina大学用BGO作反康普顿屏蔽γ能谱仪，它是一种很好的全能量探测器。在核医学方面，用BGO做X-CT和PET的探头，可以使探头数目增加到几千个，改善了仪器的分辨率。在高能物理领域BGO是建造各类对撞机电磁量能器的重要材料。西欧核子研究中心大型正负电子对撞机的LEP-3电磁量能器是精确测量轻子和光子的设备；美国康乃尔大学威尔逊实验室CESR对撞机的CUSB量能器改用BGO后，分辨率提高到3%；德国也在DESY将BGO用于e^+e^-对撞实验中。在工业应用方面，用BGO作核燃料扫描仪的探头及油井探测中。

近年来，核医学诊断技术取得了划时代的进展，正负断层扫描仪（PET）问世，致使BGO晶体从高能物理、空间物理和石油勘探等领域向核医疗技术领域拓宽，用量猛增。

6.2 BGO晶体的闪烁性能

（1）BGO晶体的光谱特征

BGO晶体的发射峰在480 nm，见图6.11-29。在发光的衰减曲线中两个时间衰减常数，分别为300 ns和60 ns，90%的发光是慢分量。与NaI:T1相比，BGO与之有相似的衰减常数，但光输出量较小，Weber和Monchamp对未掺质的BGO晶体光谱性质作了详细的研究，他们测出了300 nm处的吸收边（在259 K）吸收系数对杂质和包裹体很敏感。图6.11-30是BGO晶体典型的透射吸收谱。

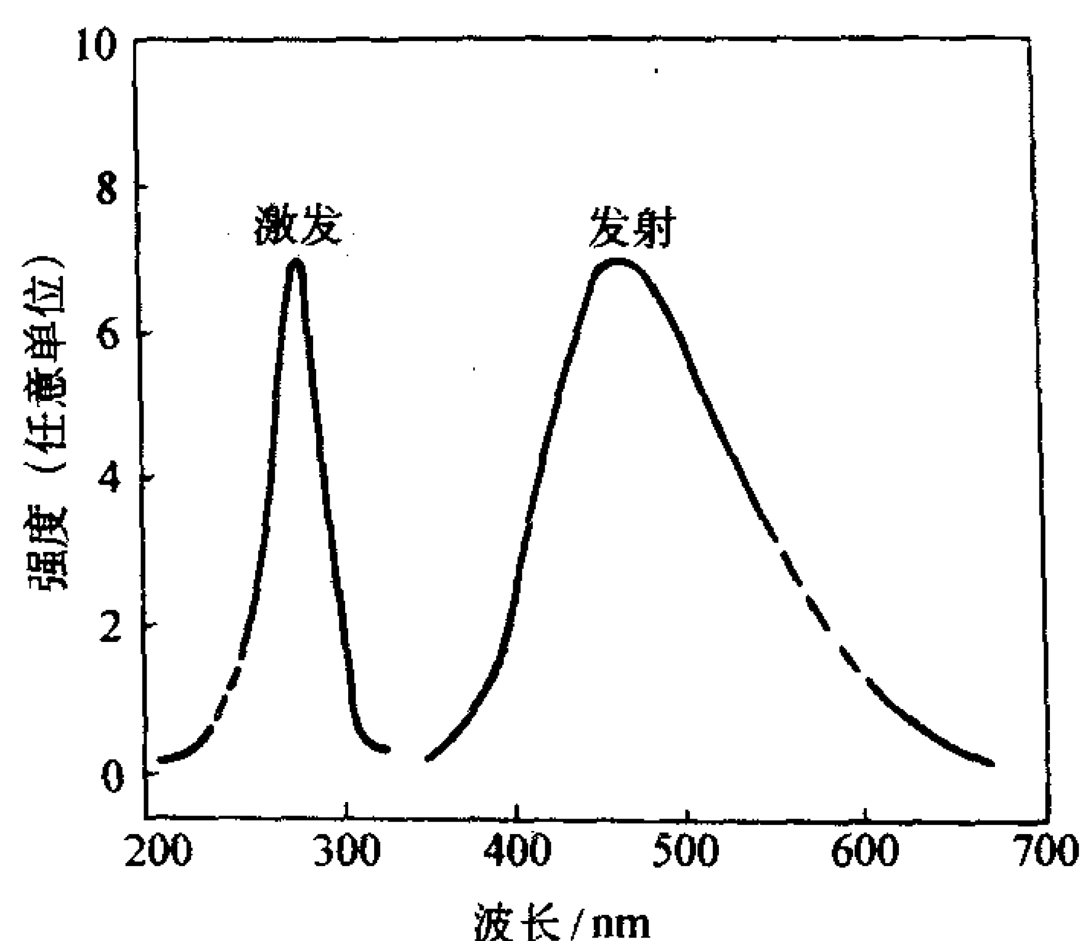


图6.11-29 BGO晶体的发射谱

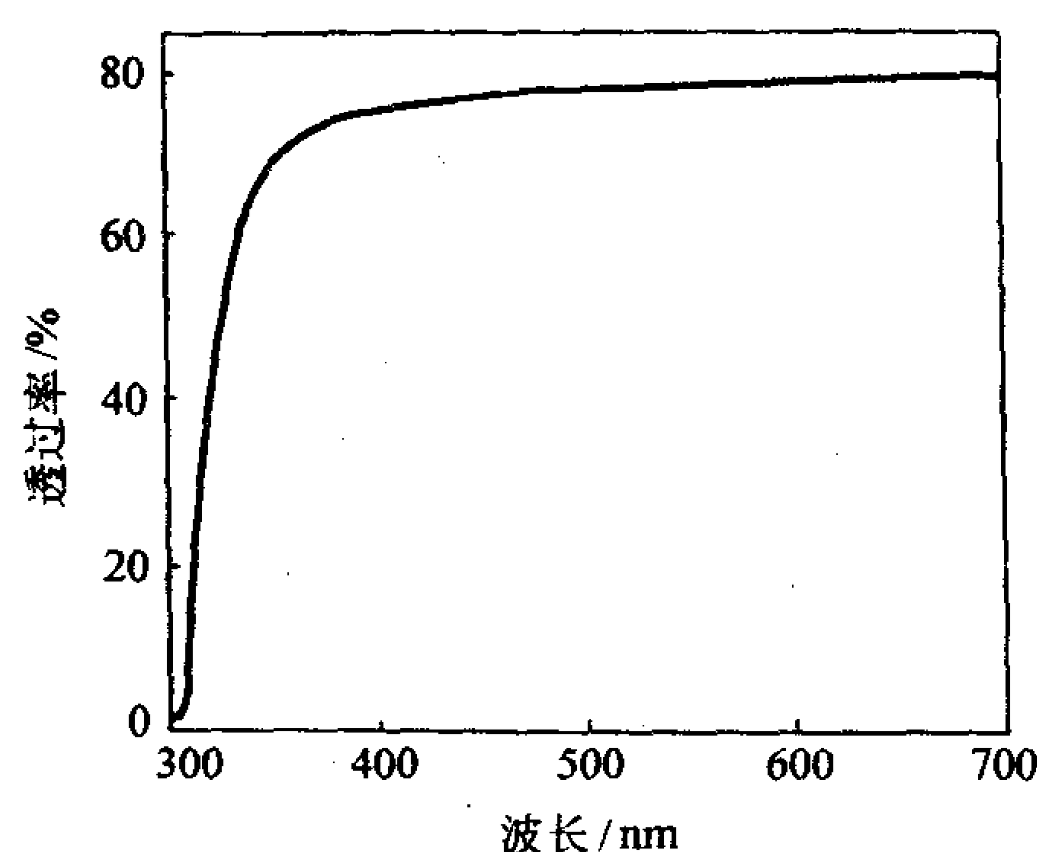


图6.11-30 BGO晶体的透射吸收谱

（2）能量分辨率

能量分辨率定义为谱仪对某种单色γ射线能谱中全能峰的半高宽（FWHM）除以峰值所对应的能量，表达式：$\Delta E/E_0$ ^{137}Cs的γ射线，常用来作为鉴定谱仪能量分辨率及能量定标的标准源。能量分辨率与仪器和闪烁体的本征能量分辨率有关。

对于使用高光产额的闪烁探测器，其能量分辨率主要决定于闪烁体的本征能量分辨率，例如CsI:T1，NaI:T1，LSO，BGO。因此对于改善光产额闪烁体的本征能量分辨率是十分重要的，它是提高晶体闪烁探测器能量分辨率的关键。图6.11-31是BGO晶体测得的典型γ射线谱的一部分，它的能量分辨率不如NaI:T1，但是在高能区BGO的能量分辨率较好。Farukhi等曾仔细研究过BGO的能量分辨率，并得到662 keV γ射线的很好分辨率。通常能量分辨率能够反应出发光效率的大小，发光效率高的在同样能量条件下所传输的光子数就多，统计起伏小，能量分辨率就好。

（3）光输出

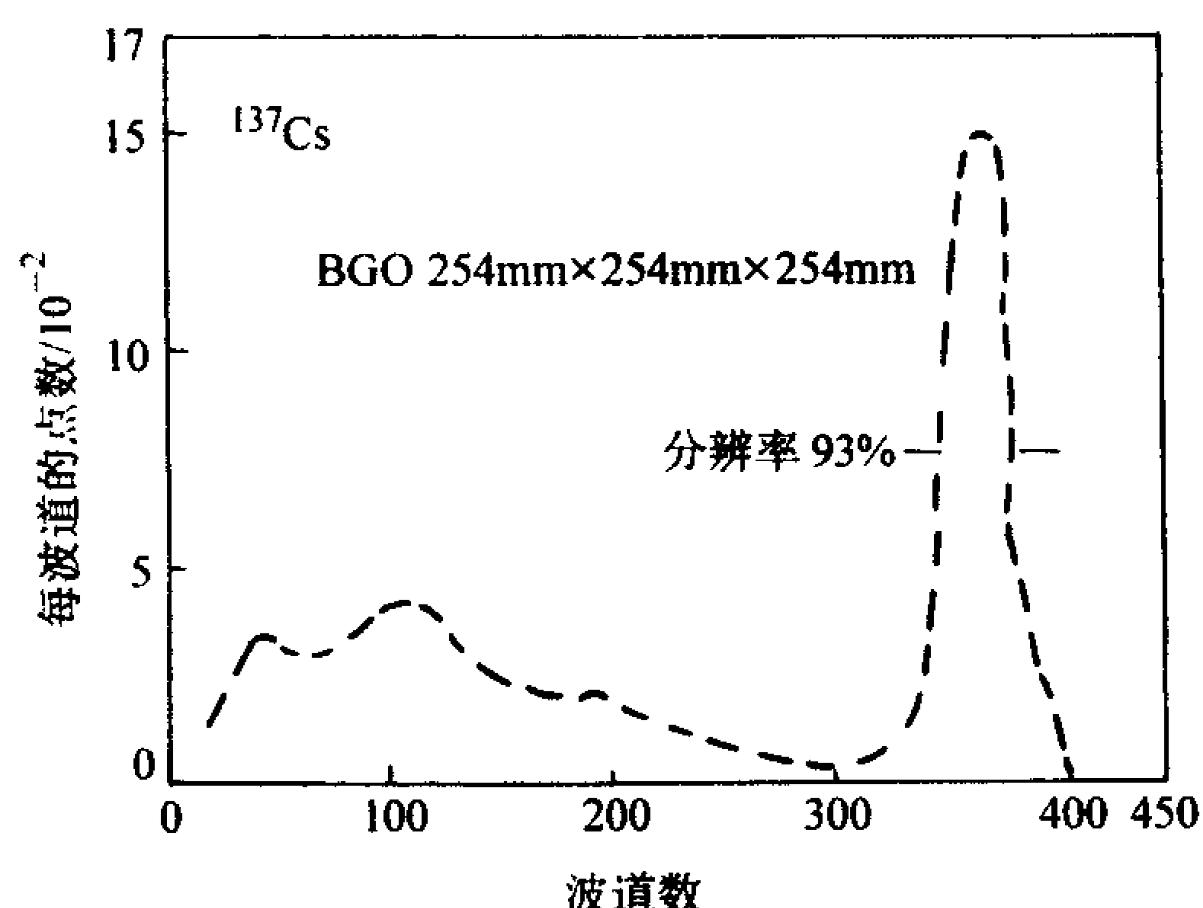


图 6.11-31 BGO 晶体的 γ 射线谱

光输出表示闪烁体所吸收的粒子能量转变为光的本领，BGO 的光输出比 NaI:Tl 为差。最初发现 BGO 闪烁晶体时光输出仅为 8%，提高质量后光输出提高到 12% ~ 14%。M.Ishill 等还研究了通过晶体重复生长来提高晶体的光输出，并且重复生长次数越多，晶体光输出提高的越大，但重复多次生长对生产是不经济的。K.Takagi 等研究了光输出与缺陷、杂质的关系，光输出与晶体位置也有关系，空位和杂质都影响晶体的光输出，实际上对 BGO 提高光输出最好的办法是选取最佳籽晶取向严格控制生长工艺条件，控制温度要稳和准，对原料中的杂质要严格控制。

(4) BGO 晶体的荧光光谱

表 6.11-9 列出 Ge Bi 含量偏离化学计量的四个样品在辐照前后激发谱与发射谱的峰值位置。

对于 Fe、Mn、Pb 等掺质而辐照损伤较严重的晶体，荧光峰向长波方向略移动。表 6.11-10 列出偏移情况。这种偏移与辐照诱导光吸收明显有关。辐照诱导光吸收在短波范围甚至在长波范围，荧光发射的短波部分较多地被吸收，故荧光发射峰向长波方向移动，若改变激发光入射位置以缩短荧光在晶体内的传播路程，就可以减小光吸收对发射谱测量的影响，紫外线辐照损伤对荧光发射谱的影响不明显。

表 6.11-9 BGO 晶体紫外线辐照前后的荧光激发峰与荧光发射峰

时间 \ 波长/nm \ 样品	Ge_1 Ex	Ge_1 Em	Ge_2 Ex	Ge_2 Em	Bi_1 Ex	Bi_1 Em	Bi_2 Ex	Bi_2 Em
辐照前	308.2	475.1	308.0	477.0	308.8	477.4	308.2	478.4
辐照后	309.2	477.4	310.0	476.0	310.0	473.8	309.8	476.4
辐照后 23 h	310.5	474.8	310.0	479.0	309.0	478.6	309.8	476.8
辐照后 96 h	308.8	476.6	309.0	472.4	309.0	476.2	309.0	477.6
辐照后 192 h	308.6	476.8	308.8	476.2	307.8	477.2	308.8	475.2

表 6.11-10 样品辐射前后荧光发射峰（309 nm 激发）

时间	Fe_2	Mn_1	Pb_1	Cr	不掺杂
辐照前	487.0 nm	487.7 nm	487.0 nm	516.6 nm 555.5 nm	487.0 nm
辐照后	491.4 nm	495.2 nm	502.7 nm	518.4 nm 555.5 nm	487.0 nm

6.3 BGO 晶体发光机理

Bi^{2+} 离子基态电子组态是 $6s^2$，构成 $^1S_0$ 能级。激发态组态 6s6p，构成 $^3P_0$、$^3P_1$、$^3P_2$ 和 $^1P_1$ 能级。基态和激发态的允许跃迁是 $^1S \to {}^3P_1$ 和 $^1S_0 \to {}^1P_1$。由于 Bi^{3+} 激活的材料光学吸收谱通常包含两个带，于是认为两种跃迁对应于两个带。BGO 激发光谱和发射光谱类似于发光材料 La_2O_3:Bi 的光谱。故 BGO 激发谱的两个峰约 290 nm 和约 250 nm 应分别归结为 $^1S_0 \to {}^3P_1$ 和 $^1S_0 \to {}^1P_1$ 跃迁。

$^3P_0$ 态是 Bi^{3+} 最低的激发态，但 $^3P_0 \to {}^1S_0$ 跃迁是禁戒的，如果 $^3P_1$ 与 $^3P_0$ 之间的能量差值 $\Delta E \sim KT$，则 $^3P_1$ 将由热激发大量填充，而有很大的辐射衰变机率。常见到 Bi^{3+} 荧光就是来源于 $^3P_0 \to {}^1S_0$ 的辐射跃迁，其中心波长约 480 nm。

6.4 BGO 晶体的辐照损伤

BGO 是一种性能优良的闪烁晶体，然而它与其他闪烁晶体一样，也存在着辐照损伤的问题，当它受到一定剂量射线辐照后，原来黄色透明的晶体会变成浅褐色。闪烁晶体的荧光输出降低。BGO 晶体辐照损伤的程度是以它受辐照后荧光输出降低，采用电脉冲高度下降的程度来描述的。

(1) 各种射线对 BGO 晶体的辐照损伤

BGO 晶体的辐照损伤可以由多种辐照源引起。大量研究工作集中在 Co^{60} 和 Cs^{137} 辐射出的 γ 射线引起的损伤。由几百 rad 辐照剂量就能使 BGO 的荧光输出明显降低。通常可观察到晶体在可见光部分光透过率明显下降。K.Tagagi 等也曾简要的报道过，经 X 射线辐照后，晶体透过率明显下降的情况。

低能紫外线能使 BGO 晶体遭受损伤。B.Esser 观察了水银灯各种谱线（254 nm、313 nm、365 nm、436 nm、546 nm、579 nm）对晶体损伤情况。波长 313 nm 的紫外线可使晶体发生严重的辐照损伤，而波长 365 nm 光线的损伤能力已明显降低。至于 436 nm、546 nm 和 579 nm 的可见光，实际上已觉察不出晶体的光损伤作用。G.J.Bobbink 曾发现红光对晶体不起损伤作用。C.Laviron 和 P. Lecog 使用激光束来研究损伤中心的激活能。他们发现，在 50 mJ/cm^2 强度 excimer 激光（308 nm，4.025 eV）对晶体的辐照损伤作用类似于 Cs^{137} 的 γ 射线（0.662 MeV）而相同强度的绿光（514 mn，2.41 eV）和红光（660 nm，1.88 eV）则不损伤晶体。另外，波长介于两者之间的 337 nm 激光也可以使晶体损伤。

γ 射线、X 射线、紫外线和可见光，从本质上讲都属于电磁辐射，仅是光子的能量不同而已。看来，对 BGO 晶体有损伤作用的射线波长要小于 365 nm。有些研究者认为，太阳光会损伤晶体，实际上是太阳光中的紫外线在起作用。

有关电子射线引起辐照损伤的报道很少，G.J.Bobbink 研究 γ 射线的损伤作用时，提到过 25 MeV 电子射线也能损伤晶体。

M.Kobayashi 等研究了 γ 射线、质子和中子对 BGO 会造成辐照损伤。12 GeV 质子和快中子辐照能使 BGO 晶体在可见光范围的光透过率下降，比 γ 射线引起更严重的损伤，而且很难恢复。

高能量密度的辐照会引起 BGO 晶体的严重光损伤，直至晶格被破坏。S.L.Wen 和 C.F.He 曾用电子显微镜研究电子射线对 BGO 晶体结构的破坏。他们使用 200 keV 电子束对样品进行大剂量的辐照（10^{14} rad），观察到晶体结构中点缺陷产生直到晶格被破坏的阶段过程。Fen Xiqi 等人在实验中观察到 Ar 离子（600 eV 和 1 000 eV）轰击 BGO 表面引起的组分变化。

(2) 照损伤后 BGO 晶体的恢复

辐照损伤后晶体可以自动恢复，采用两种方式来描述恢复过程。

1) 绘出 pH/pH_0-t 曲线，纵坐标为脉冲高度的相对比

值，横坐标为辐照后的恢复时间。辐照损伤后晶体的荧光输出降低，然后逐渐回升。

2）从一簇光透过曲线（或吸收曲线），直观地描述损伤后晶体的恢复。

整个过程可用2～3个时间常数来描述。关于时间常数的确定，可以按照脉冲高度变化量 ΔPH（ΔP）的表达式：$\Delta P = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/22} + A_3 e^{-t/\tau_3}$ 或 $\Delta P = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}$ 来估算。

许多研究者报道了各自测试的结果，数值上相差很大。τ_i 与辐照剂量、样品的体积有关，更与晶体的质量和杂质含量密切相关。

估算恢复过程的时间常数，可帮助人们确定作为探测器闪烁晶体的BGO在连续辐照条件下工作时允许承受的剂量率。M.Cavalli-Sforza对此进行过全分析。设 $t=0$ 时样品开始受到剂量率为Drad/hour的连续辐照，如果只有一个恢复时间 τ，则在 t 时刻脉冲高度的下降值：$\Delta P(t) = aD\tau(1-e^{-t/\tau})$。式中 $a=\Delta P_0/D$ 指的是未损伤样品接受单位剂量瞬时辐照所引起脉冲高度的下降值。晶体在持续辐照条件下 $\Delta P_\infty = aD\tau$ 如果先确定允许的 ΔP_∞ 值，就能推算出允许承受的剂量率 $\dot{D}$。

提高环境温度可以加速恢复。周天群认为200℃退火可以消除损伤。沈定中等人也认为：晶体在200～250℃退火几小时可以完全消除损伤。C.Laviron和P.Lecog观察了晶体在25℃、40℃、60℃和80℃各种不同温度下的恢复情况，温度越高，恢复得越快。

（3）辐照损伤后晶体的光吸收和荧光发射变化

损伤后的晶体荧光输出降低，可能有两个方面的原因：①晶体的发光机制破坏；②晶体对荧光自吸收增加。C.Laviron和P.Lecog研究了强紫外辐照对BGO闪烁效率的影响，他们测量了晶体辐照前后的荧光激发谱和荧光发射谱，认为辐照后BGO晶体荧光激发谱和发射谱谱线的形状和强度都没有改变，也就是说，损伤后晶体的闪烁性未变。

B.Esser等认为，晶体荧光发射谱的归一化曲线形状不会因为辐照损伤而改变。

M.Kobayshi等的实验表明，γ射线和中子辐照会使BGO闪烁效率降低，这种现象对于原料纯度较低的晶体更为明显。对于原料纯度99.999%的晶体，经 ^{60}Coγ射线辐照引起闪烁效率净降低1%/10^5 rad；而快中子引起闪烁效率净降低8%/10^4 rad；而对于纯度99.999%的晶体，γ射线和快中子引起闪烁效率净降低分别为2%/10^5 rad和12%/10^4 rad。A.-C.Lueas和M.R.Mayhugh的实验表明，^{137}Cs的γ射线和X射线引起BGO闪烁效率净降低分别为1.7%/10^6 rad和5.1%10^6 rad。

G.J.Bobbink等测量了不同长度的晶体辐照损伤后荧光输出的降低，数据处理结果表明，荧光输出降低是由光吸收增加引起的。他们认为辐照只是使晶体的光吸收特性发生变化，而未使闪烁特性发生变化。

辐照导致晶体着色，这是明显的现象，晶体着色增加了对荧光的自吸收，从而降低荧光输出。这是比较统一的看法，至于闪烁效率是否受影响，至今尚无统一的认识。

人们注意到，晶体因辐照而着色，其颜色深浅与晶体的质量和辐照剂量有关。不论损伤的程度如何，总是紫光、蓝光（可见光短波部分）的透过率下降的明显，而红光（可见光长波部分）光透过率下降得少。

（4）杂质对BGO晶体辐照损伤中的影响

杂质的存在会降低BGO晶体的荧光输出。K.Takugi认为：杂质会在晶体内产生 ϕ10 μm左右的空隙，Bi_2O_3 与 GeO_2 组分偏差0.6 mol/kg也会引起这种空隙。空隙的产生是一种因相溶性缘故而引发的组分过冷现象。Pb、Gd、Ce等大小同 Bi^{3+} 相近的杂质离子进入Bi位，不会引起许多空隙，而Ti、Mg、Zr等杂质，其离子半径与Ge、Bi离子半径相差较大，不易取代，会引起空隙。经反复三次生长的晶体，其杂质含量比一次生长的晶体少，因而晶体质量也较好，晶体缺陷亦少。

大量的实验结果表明，BGO晶体辐照损伤的程度与恢复的快慢因晶体而异。有人认为这是与晶体生长方法有关，但更多的人认为这是与杂质作用密切相关的。人们已注意到，有些略带颜色的晶体比无色透明的晶体更易损伤，混有杂质的晶体比纯净的晶体更易损伤。

C.Raviron t P.Lecoq认为，那些引起辐照前晶体就存在吸收带的杂质，往往就是辐照诱导色心的根源。

（5）BGO晶体的热释光与辐照损伤

E.Dieguoz等发现经X射线辐照过的BGO晶体在12～295 K温度范围内有8个热释光峰，其中30.32 K、61.5 K、141.28 K和196.6 K这四个峰比较明显（升温速率5 K/mn），他们还发现热释光光谱与光致荧光光谱一致，认为是辐照后电子降落在 Bi^{3+} 处，在升温过程中电子从这些陷阱中释放出来。

C.L.Melcher等研究了室温以上的热释光现象，发现热释光灵敏度高的晶体容易发生辐照损伤，而热释光灵敏度低的晶体不容易发生辐照损伤，他们认为热释光陷阱与辐照损伤陷阱有密切联系，很可能就是同一种陷阱。

Fan Shi-ji与P.Lecoq此同时比较了几种掺质BGO晶体的热释光曲线，发现三个热释光峰是混入晶体中的Fe和Pb杂质所引起的。他们认为：三种色心对应于热释光的三种电子陷阱，这些色心是晶体中Fe、Pb杂质引起的。未掺质样品并非是“理想的纯净”，其中仍然存在少量的Fe和Pb。辐照后仍会出现三个吸收峰。

（6）BGO晶体辐照损伤机理的讨论

BGO晶体辐照损伤是个复杂的问题。近年来人们提出过多种模型试图解释辐照损伤机制。

模型1：(BiO_6) 原子集团模型

模型1认为，辐照使 Bi^{3+} 周围的氧离子发射出一个电子，然后陷落在杂质原子附近的电子陷阱中，$(BiO_6)^{9-}$ 变为 $(BiO_6)^{8-}$。这时 Bi^{3+} 位于缺少一个电子的氧八面体中，晶体电场发生变化。如这种变化足够改变 $^3P_1$ 与 $^3P_0$ 之间的能隙 ΔE，晶体的闪烁特性就会改变，这个模型假设 s 态轨道靠近原子核，$^1S_0$ 基态不为晶体场所改变，而 $^3P_0$ 和 $^3P_1$ 能级的任何变动都可以从BGO的发光光谱中反映出来。

模型2：“烟水晶”色心模型

烟水晶辐照着色现象已被矿物学家深入研究过。烟水晶的颜色是由Al杂质引起的。Al^{3+} 占据了Si位，H^+、Li^+ 或 Na^+ 在 $Al\text{-}O_4$ 四面体边的填隙位置上充当补偿电荷，陷落在氧离子上的空穴也能成为补偿电荷，因此形成 $[AlO_4/H^+]^0$、$[AlO_4/Li^{+1}]^0$、$[AlO_4/Na^{+1}]^0$ 和 $[AlO_4]^0$ 四种心，水晶受X射线或γ射线辐照后，氢和碱金属填隙离子迁移，形成 $[AlO_4]^0$。模型2注意到BGO结构上存在 GeO_4 四面体，类似于水晶结构中存在的 SiO_4 四面体。而辐照着色的BGO呈浅褐色，又类似于烟水晶的颜色。由此推测BGO辐照损伤与烟水晶着色机理相类似，与Al杂质有关。

模型3：杂质色心模型

模型3认为，辐照在杂质原子或包含杂质原子的原子团中产生电子空穴对，分子轨道重新安排，某些能级出现在价带与导带之间，能级差对应于可见光，这个模型把辐照诱导色心同杂质的存在联系起来。有些持这个模型的研究者甚至认为色心直接与Pb和Fe杂质有关。

模型4：亚稳态能级填充模型

有些研究者试图通过热释光现象来分析BGO辐照损伤的机理，他们总结了BGO热释光与辐照损伤的实验规律，认为热释光与辐照损伤有潜在的联系，辐照后电子激发，有些电子在导带上自由移动，然后陷落在导带与价带之间的亚稳态能级上，这些亚稳态能级本来在闪烁过程中起作用，被陷落的电子占据后，不再参与闪烁过程，于是晶体闪烁效率降低，荧光输出下降。这些亚稳态能级的填充相当于热释光能量的储存。这样，同时解释了辐照后晶体荧光输出的降低与热释光的出现。

模型5：铋缺位空穴心模型

这个模型强调了辐照诱导色心来源于晶体本身的结构缺陷。BGO的色心是由晶体中固有的缺陷在高能射线辐照后俘获了电子或空穴而形成的。

辐照前BGO晶体存在着一些Bi^{3+}空位，由于局部电中性破坏，这个点缺陷就会形成束缚一个、二个或三个空穴的空穴心。即形成三个能级不同的V^{2-}、V^{-}及V心。高能射线激发电子空穴对，电子被杂子的电子陷阱俘获，空穴分别以P_1、P_2和P_3概率被Bi^{3+}空位俘获而形成三类空穴心。在恢复过程中，束缚在杂质陷阱上的电子受到热振动影响而挣脱束缚回到导带，重新成为自由电子，遇到空穴心时与之复合而使色心消失。

模型5着重杂质对电子的束缚能力进行了讨论，归纳为：

① 等电子替换杂质。如果等电子杂质比替代物具有更加暴露或更加遮蔽的核电荷，则杂质将有利于吸引一个电子以形成电子束缚态或有利于排斥电子而形成空穴束缚态。Fe^{3+}、Mn^{3+}等三价杂质对Bi^{3+}进行等电子替代，它们的离子半径比Bi^{3+}小，具有较暴露的核电荷，较容易捕获电子，它们的第二电离势与第三电离势的差值又大于Bi^{3+}的对应值，因而容易得到电子形成电子陷阱。

② 高价替换杂质。Mn^{4+}取代Bi^{3+}的情况与等电子替换的情况不同，它的长程库伦作用对电子的束缚作用总是存在的，因此高价替换杂质Mn^{4+}所产生的陷阱会比等电子杂质引起的更深、束缚得更紧、更难于恢复。

③ 低价替换杂质。低价取代有利于抗辐照损伤，因为低价杂质做为空穴陷阱参与竞争空穴，从而可以减少色心的形成。

6.5　BGO晶体掺质研究

为了进一步提高BGO晶体的光输出、发光衰减常数等性能除了减少晶体缺陷提高晶体的完整性之外，对晶体进行掺质也是一个重要途径。晶体在辐照前已经存在着氧空位，它是辐照诱导电子心的前身。氧空位的形成原因很多，原料中的杂质、晶体中的缺陷以及组分偏析等都是造成氧空位的形成因素。单位体积内氧空位的数目决定了色心的饱和浓度。阳离子空位包含某些杂质的原子集团及结构上的某些缺陷是空穴陷阱，空穴捕获导致电子心稳定。

晶体中点缺陷的存在是决定辐照诱导色心的关键，原料的纯度及结晶的完整性能够减少晶体点缺陷的形成也会减少辐照着色的程度。杂质在辐照损伤中的作用，表现在它对氧空位及空穴陷阱的影响。如果杂质掺入有利于氧空位及空穴陷阱的形成，这种杂质的引入会加重辐照损伤；如果杂质的存在无助于氧空位及空穴陷阱的形成，甚至阻碍它们的形成，或者能够与氧空位争夺电子，这种杂质不但不加重加照损伤，甚至会使之减轻，这种杂质的引入是有益的，据此，可将杂质分为三类。

① 有害杂质　包括Pb^{2+}、Co^{2+}、Mn^{2+}、Fe^{2+}的原子集团电子最高占据轨道的能量比较高，形成空穴陷阱，在辐照损伤过程中捕获空穴而使电子心稳定。这类杂质多数进行低价取代，有助于形成氧空位，特别是Pb^{2+}容易替换Bi^{3+}，危害很大。

② 无害杂质　三价稀土离子与Bi^{3+}电价相同，半径相近，容易替代而且又不会引起结构上的畸变和形成氧空位。多数三价稀土离子（Ga^{3+}、Yb^{3+}、Er^{3+}、Dy^{3+}、Sm^{3+}、Ho^{3+}、Tb^{3+}、Nd^{3+}、Pr^{3+}）比较稳定，包含它们的原子集团不是空穴陷阱，它们的存在对辐照损伤不会产生明显的影响。Si^{4+}、Al^{3+}、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Cu^{2+}、Ti^{4+}、Zr^{4+}等离子半径中等大小的杂质离子，由于它们分凝系数比较小，故不容易替代。尽管有时也会进行低价取代，在含微量杂质的条件下，这类杂质的摄入不会构成晶体中氧空位存在的主要因素。包含这些杂质的原子集团电子最高占据轨道比较低，不能对空穴有效地捕获。另外，Ti^{4+}和Zr^{4+}的高价取代有助于氧空位的形成，故这些杂质对辐照损伤无明显的影响，可视为无害杂质。

③ 有益杂质　Eu^{3+}与Ce^{3+}除了与多数三价稀土离子一样取代Bi^{3+}后不产生氧空位外，还具有独特的特征。当Eu^{3+}捕获电子后形成Eu^{2+}，在辐照损伤过程中Eu^{3+}与氧空穴争夺电子，而减少了氧空位电子心的形成。Ce^{4+}常与Ce^{3+}同时存在，Ce^{4+}是电子陷阱，也能与氧空位争夺电子而减轻辅照损伤的程度。

一些稀土离了的离子半径与Bi^{3+}的电荷相同，离子半径十分近似，见表6.11-11，而且两者都是三价阳离子，故稀土离子会比较容易地取代Bi^{3+}。

表6.11-11　掺杂离子的电子结构特征和离子颜色

原子序数	离子	离子半径	与离子的电子结构有关的电子结构特征	离子颜色
83	Bi^{3+}	0.96	[Xe] $5d^{10}6s^26p^3$	无色
57	La^{3+}	1.06	[Xe] $5d^16s^2$	无色
39	Y^{3+}	0.93	[Kr] $4d^15s^2$	无色
64	Gd^{3+}	0.94	[Xe] $4f^75d^16s^2$	无色
70	Yb^{3+}	0.86	[Xe] $4f^{14}6s^2$	无色

镧系元素中La^{3+}（df^0）离子具有封闭的壳层，受外界的电场、磁场和配位场的影响较小，加上它又是无色离子，具有光学惰性。在晶体中不会引进新的发光峰。在镧系元素中，La^{3+}的离子半径与Bi^{3+}的离子半径不相同，故掺入后对晶体场有一定影响。

Gd^{3+}的离子半径与Bi^{3+}相近，能够较好地取代Bi^{3+}，Gd^{3+}也是发光的离子，Gd^{3+}作为掺质剂在许多闪烁晶体中都能提高其发光效率。Gd^{3+}掺入BGO晶体后可能会影响其发光效率。

Eu^{3+}掺入BGO后会改善抗辐照性能。Eu^{3+}的电子结构为[Xe] $4f^76s^2$，Eu存在着Eu^{2+}、Eu^{3+}两种价态，并能改善BGO晶体的抗辐照性能，因为在辐照过程中Eu^{3+}作为电子陷阱与易产生辅照损伤的氧空位争夺电子（$Eu^{3+}+e \longrightarrow Eu^{2+}$）以减少电子心的浓度。$Yb^{3+}$的电子结构为[Xe] $4f^{14}6s^2$，比Eu^{3+}多半个电子层，4f为全满，与Eu^{3+}相似，也有两种价态，对Yb掺入后能否改善BGO的抗辐照性能，尚有待研究。Yb^{3+}也是一种封闭壳层的离子，不会引入新的发光峰，由于半径与Bi^{3+}相近，因而也被选做掺质剂。

6.6　BGO：La晶体在室温下的闪烁特性

（1）透光性

BGO晶体掺La后，250℃退火沿光轴透过率在掺质浓度

高于 1 000×10^{-6}时，晶体的透过率与本征晶体相比会有所下降，见图 6.11-32 晶体透过率下降与晶体生长和掺质剂在晶体生长过程中的分凝行为有关。实验测得 La 的分凝系数约为 0.8 左右，当掺质浓度高时，透过率下降明显，掺质浓度达 5 000×10^{-6}时，晶体也能生长，不出现散射颗粒。同一晶体不同部位性能也有所不同，显然除了与镧的分凝系数有关外，生长工艺也很重要。

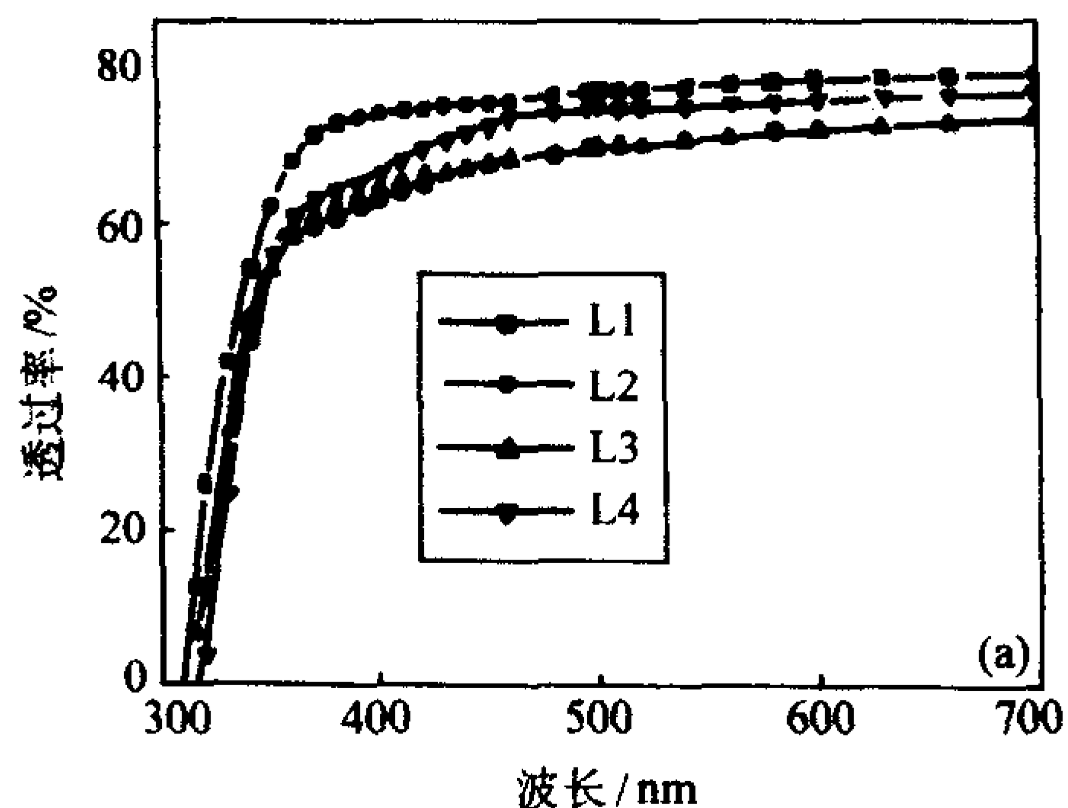


图 6.11-32　BGO:La 晶体的透光特性

(2) 发光光谱

采用不同掺 La 浓度的样品在 RF-5301pc 型荧光光谱仪上进行测试，与本征晶体的发射光谱相比较，BGO:La 的发射谱中没出现新的发射峰，见图 6.11-33。

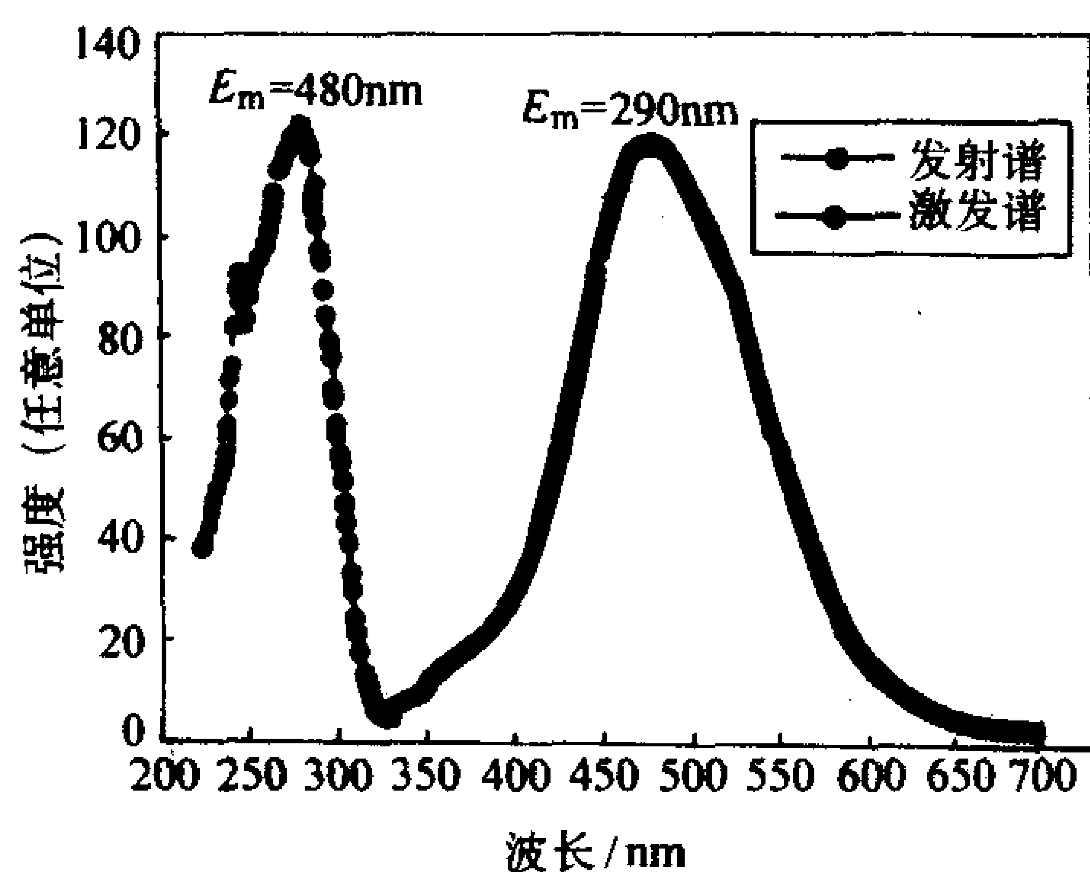


图 6.11-33　BGO:La 晶体的紫外荧光激发发射光谱

(3) 发光衰减特性

图 6.11-34 和图 6.11-35 纵坐标表示记录的事例数/道，横坐标代表用"道"表示的时间衰减，时间标尺为 0.1 ns/道。谱曲线的尖峰是由切伦柯夫光产生的，不是样品的荧光信号，平缓曲线部分是样品真正的荧光信号，用双指数衰减拟合：

$$I = \exp(P_1 + P_2 t) + \exp(P_3 + P_4 t)$$

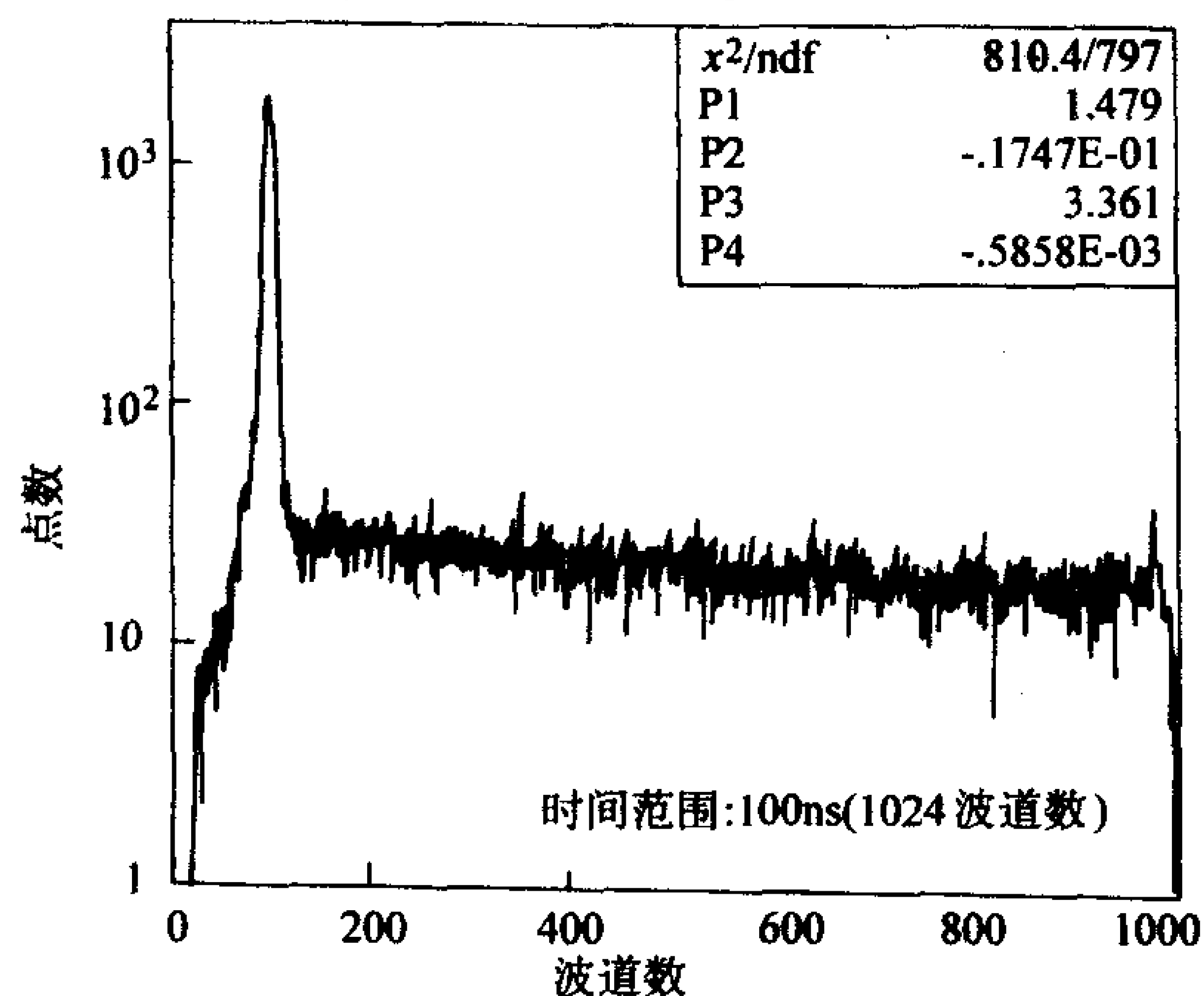


图 6.11-34　BGO 晶体（样品 G1）发光衰减时间谱

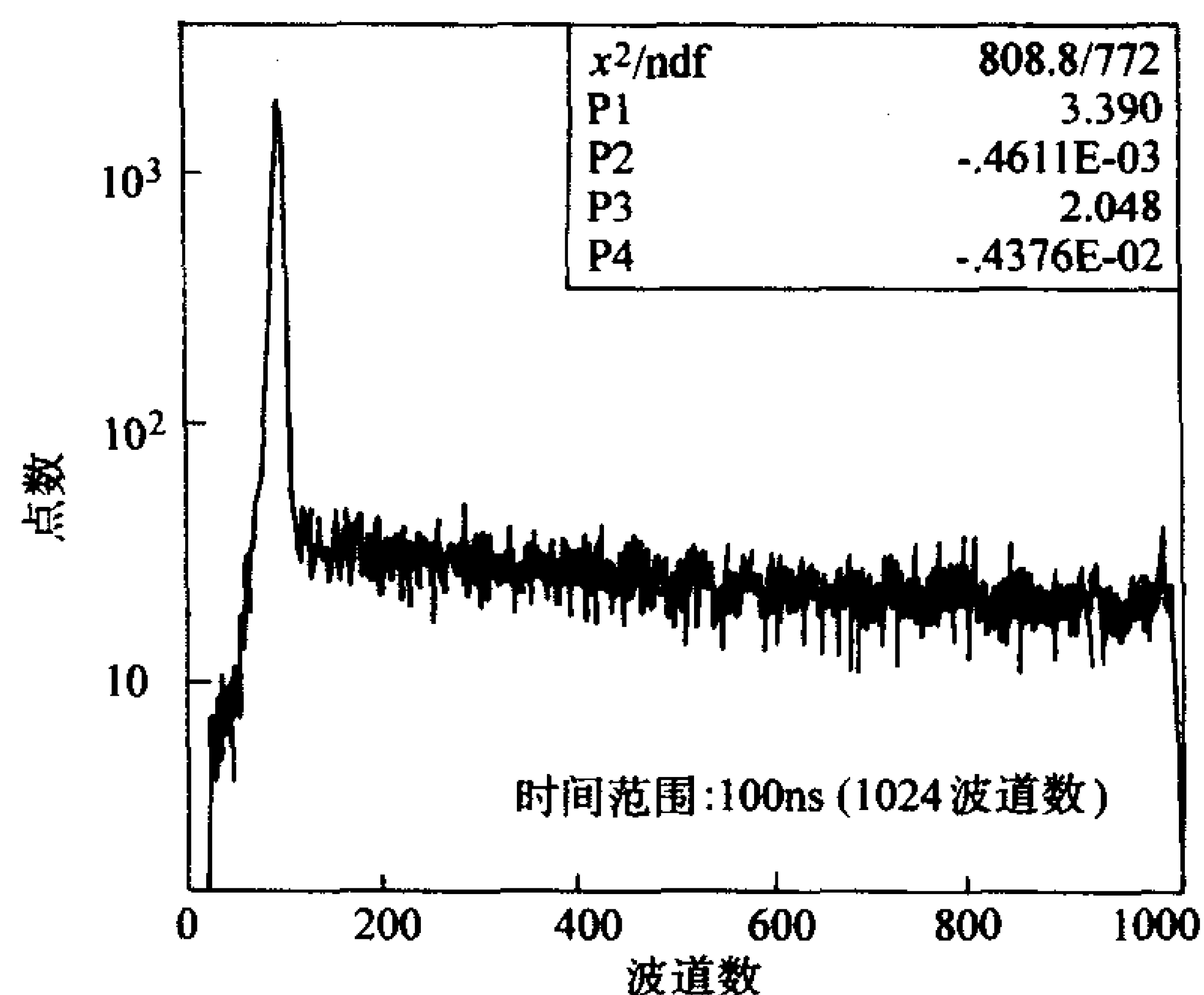


图 6.11-35　BGO:La 晶体发光衰减时间谱

右上角的 P_1、P_2、P_3、P_4 为相应的拟合系数，拟合结果见表 6.11-12。τ_s 表示慢成分的衰减时间，τ_f 表示快成分的衰减时间，Y_s 表示慢成分的相对光产额（%），Y_f 表示快成分的相对光产额（%）。

表 6.11-12　本征 BGO（G1）与 BGO: La（L5）晶体的发光衰减性能参数（室温 20℃）

样品号	τ_f/ns	Y_f/%	τ_s/ns	Y_s/%
G1	26	7.2	280	92.8
L5	5.7	~0	171	~100

本征 BGO 晶体的衰减时间常数：τ = （26×7.2% + 280×92.8%）s = 262s

La:BGO 晶体衰减时间常数：τ = （5.7×0% + 171×100%）s = 171s

由以上测试结果可以看出，BGO:La 晶体的发光衰减中的慢成分衰减时间 τ_s 减小，所占的比例也增大，BGO:La 晶体的发光衰减中的快成分衰减时间 τ_f 减小，所占的比例也减小。由此可见，掺 La 后 BGO 的光衰减性能上会有所改善。

(4) 抗辐照性能

将本征 BGO 样品与 BGO:La 样品经 250℃/4 h 退火后测定其透射光谱，能量分辨率见表 6.11-13、表 6.11-14，然后将样品进行紫外线照射，经过 60 min 辐照后再测定其透射光谱和能量分辨率。从实验结果可以看出，掺质浓度较高时，对晶体的辐照硬度有所影响，稍有降低。这是因为当 La 进入晶体主要是取代 Bi^{3+}，由于 La^{3+} 的离子半径比 Bi^{3+} 的离子半径大，La^{3+} 进入晶格会使晶格有一定的膨胀，晶格变化会影响 Bi^{3+} 的电子能级结构，从而影响 Bi^{3+} 的发光动力学。图 6.11-36 是 Bi^{3+} 的外层电子能级结构图，Bi^{3+} 在不同的晶场影响下，其外层电子能级结构会发生进一步分裂，晶场对称性越低，电子能级分裂越厉害。

表 6.11-13　BGO:La 对 ^{137}Cs 的能量分辨率（室温 20℃）

样品号	L1	L2	L3	L4
掺质量（摩尔分数）/10^{-6}	本征	1 000	5 000	50
辐照前能量分辨率/%	11.1	12.5	12.7	12.3
辐照后能量分辨率/%	16.4	18.9	19.2	20.1

表 6.11-14　La:BGO 对^{137}Cs的能量分辨率(室温 20℃)

样品号	L5	L6	L7	L8	L9
掺质量（摩尔分数）$/10^{-6}$	200	600	600	本征晶体	本征晶体
辐照前能量分辨率/%	13.3	10.5	11.5	10.2	11.3
辐照后能量分辨率/%	19.5	15.2	18.7	15.3	20.1

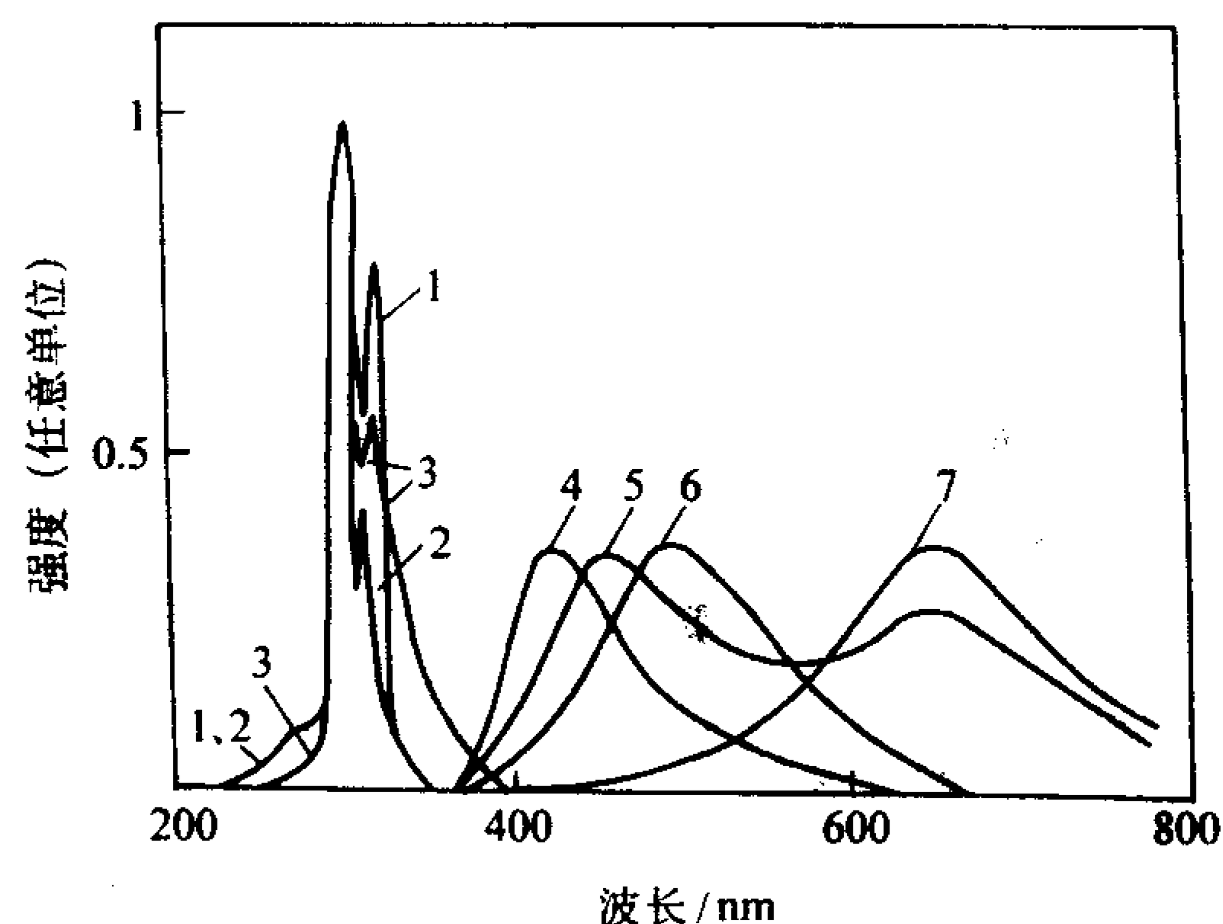


图 6.11-36　Bi^{3+}的电子能级结构

1—$\lambda_L=420$ nm；2—$\lambda_L=500$ nm；3—$\lambda_L=650$ nm；4—$\lambda_{exc}=275$ nm；5—$\lambda_{exc}=308$ nm；6—$\lambda_{exc}=325$ nm；7—$\lambda_{exc}=350$ nm

利用Bi^{3+}的位形坐标图的发射光谱可以更具体地说明，见图 6.11-37，纵坐标代表系统的能量，包括电子能量、离子势能以及电子和离子间的相互作用能。横坐标代表周围离子和原子的“位形”，意思就是位置。当La^{3+}掺入 BGO 后，发射光谱并未出现新的发射峰，但是La^{3+}在 BGO 晶体中占据了Bi^{3+}的位置。由于La^{3+}的离子半径比Bi^{3+}大，会改变晶体场对Bi^{3+}离子电子结构的影响。从发射光谱可以看出，BGO:La 谱线红移，而激发峰基本不变，由此可见，BGO:La 的 Stokes 位移增大，从位形图上可以看出向右偏移，BGO:La 跃迁的时间变短，促其发光衰减常数变小。

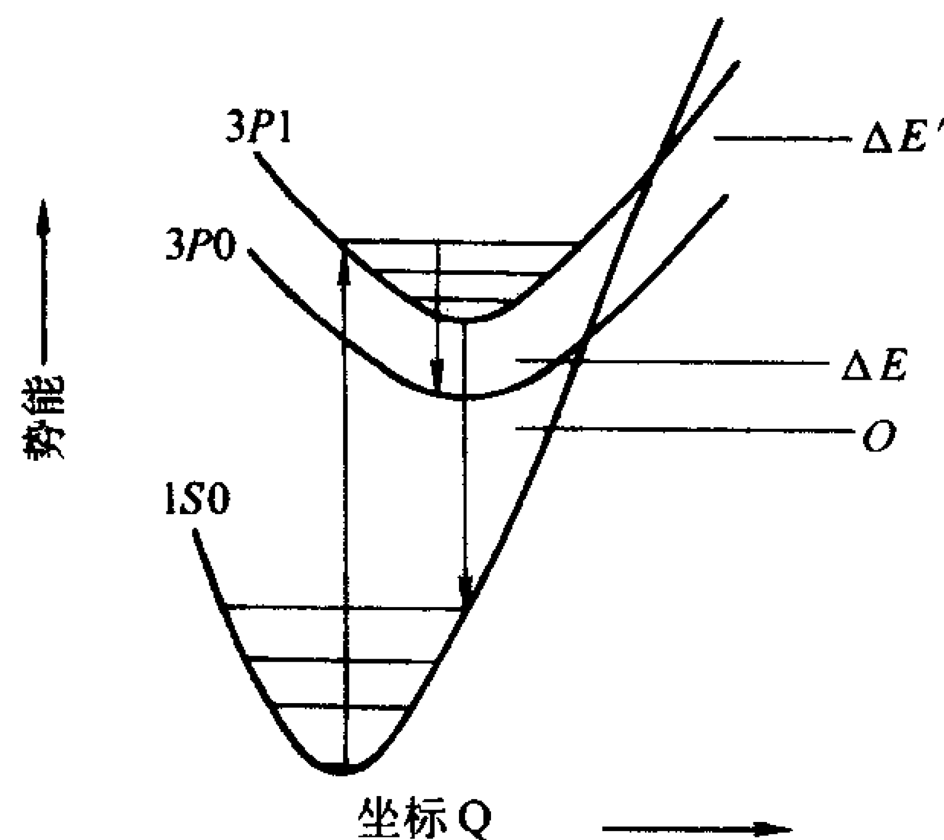


图 6.11-37　Bi^{3+}的位形坐标图

6.7　BGO 晶体的生长方法和工艺

晶体生长常用的生长方法可概括为两种：提拉法（czochralski）和坩埚下降法（bridgman-stockbarger）。由于 BGO 晶体中Bi_2O_3与GeO_2配比的不同可以生长出各种不同的化合物，见图 6.11-38。生长$Bi_4Ge_3O_{12}$晶体时，$Bi_2O_3:GeO_2$为 2:3。

提拉法生长 BGO 单晶时生长工艺参数的优选是非常关键的，尤其是籽晶的旋转速度和提拉速度这两个参数，当提拉 $\phi45$ mm 晶体时籽晶的旋转速需大于 15 r/min，低于该转速

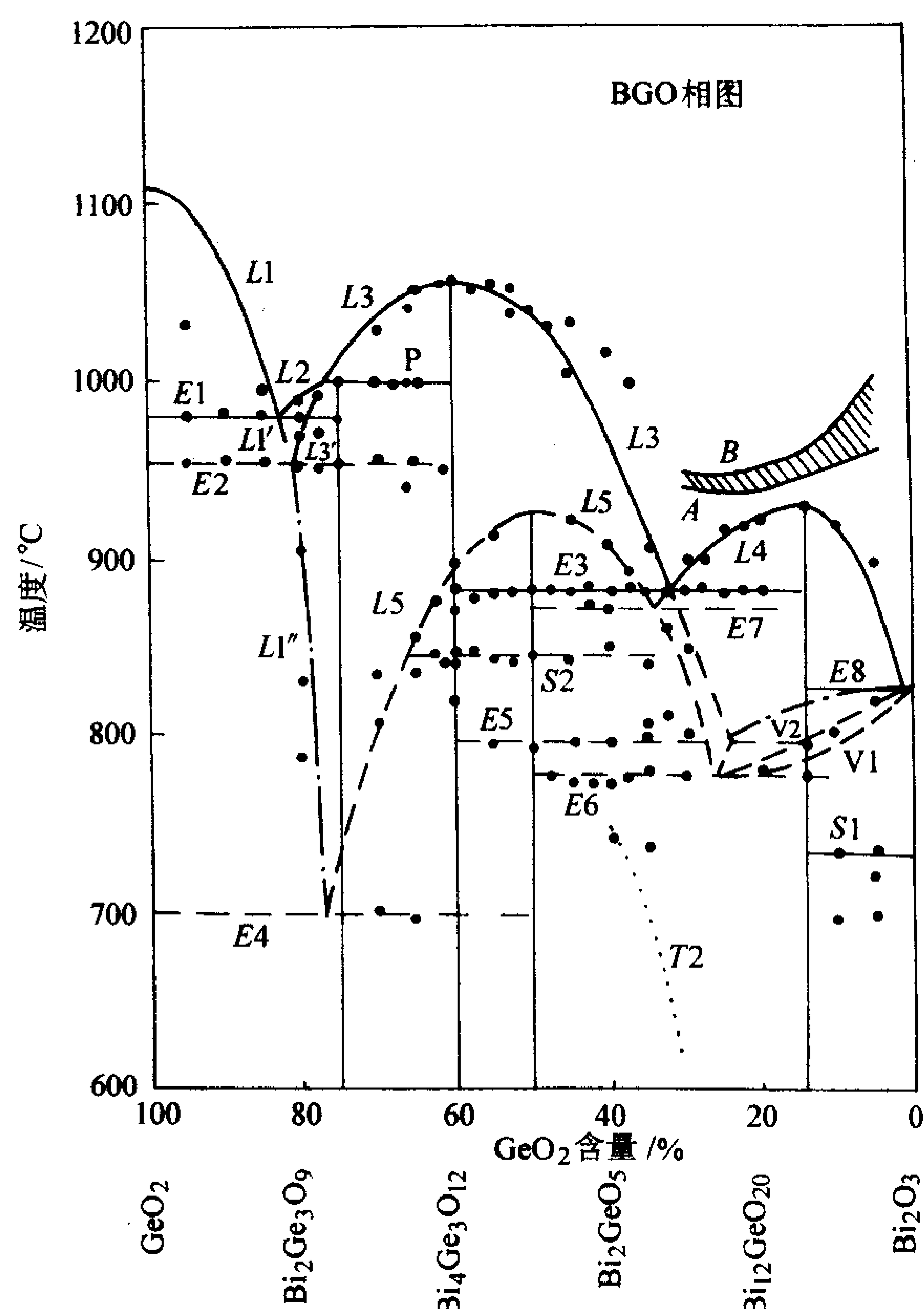


图 6.11-38

时晶体呈圆柱形状，生长界面为凸界面，当生长时籽晶的转速为 15～18 r/min 条件下，所生长的晶体呈方形，生长界面为平界面或呈微凸，当籽晶的转速大于 25 r/min 时晶体常变形扭曲，生长界面呈凹界面。

M. Ishii 等对提拉法生长晶体曾作过一些研究，认为提拉速度低旋转速度高时对生长优质晶体有利，但是旋转速度不能超出一个临界值。如果工艺参数（转速和拉速）控制不好，会生长出螺旋状晶体。Fanshiji 等对此同感，认为转速太慢会形成凸界面，在晶体中易形成气泡、空洞和包裹体。不同的研究者常采用不同的旋转速度和提拉速度。温度梯度对晶体生长起着非常关键的作用。温度场应该稳定，否则容易导致熔体过冷，温度场的对称性也很重要，与一般提拉法晶体的生长规律是一致的。

俄罗斯的 Institute of Inorganic Chemistry（I IC）发展的低温度梯度提拉法（low thermal gradient）在生长大尺寸 BGO 晶体时取得很大的进展，该项技术能在非常低的温度梯度下，生长出非常完整的大尺寸 BGO 单晶，其单晶的质量和闪烁性能也非常好，多用于 X-CT 等核医学领域中。坩埚下降法生长的 BGO 大单晶及其它闪烁晶体也取得很大进展。中国科学院上海硅酸盐研究所采用了改进的 Bridgman 法在 1985～1988 年期间为西欧核子中心 CERN 的 LEP 小组提供了近万根优质 BGO 大单晶。Bridgman-Stockbarger 法生长单晶时要求精确的控制温度和温度梯度，原料纯度也很重要。Ishi1 等据经验和一些文献资料的报道，总结出生长优质 BGO 除了温度之外的几个条件：

① 必须使用高纯原料；

② 预先进行原料烧结处理使之生成多晶体；

③ 熔体组成必按化学计量比；

④ 生长过程尽量减少组分挥发；

⑤ 生长气氛应是氧化气氛，这样气氛可以防止 BGO 熔体组分的分解挥发。

6.8 晶体结构与表面形貌

(1) 晶体结构

常见的铋锗氧化物晶体有正交晶系的 Bi_2GeO_5、六角晶系的 $Bi_2Ge_3O_4$、立方晶系的 $Bi_4Ge_3O_{12}$ 和 $Bi_{12}GeO_{20}$ 等单晶，这些锗酸铋晶体由于成分和结构的差异，性能和应用范围有很大的区别。$Bi_4Ge_3O_{12}$ 中 Bi_2O_3 与 GeO_2 的比例为 2:3，它在紫外线、X 射线、γ 射线及高能电子束的激发下会发出宽带可见光，是一种闪烁材料。$Bi_4Ge_3O_{12}$ 晶体结构与 $Bi_4Si_3O_{12}$ 结构相同，空间群为 $\bar{I}43d$，Bi^{3+} 处于 SiO_4 四面体之间，其中三个氧离 Bi^{3+} 近些，三个氧离 Bi^{3+} 远些。它们的位置关系如图 6.11-39a 所示。$Bi_4Ge_3O_{12}$ 在自然界中没有天然矿物，只能人工合成，其结构与硅酸铋（$Bi_4Si_3O_{12}$）相同，属异质同构，均属立方晶系。单位晶胞中含有四个 $Bi_4Ge_3O_{12}$，有十六个 $[BiO_6]^{9-}$ 八面体和十二个 $[Ge_3O_4]^{4-}$ 四面体，见图 6.11-39b，晶胞常数为 1.025 nm，Ge 与 O 构成 $[Ge_3O_4]^{4-}$ 四面体，Ge-O 键长为 0.174 0 (6) nm，O—Ge—O 的键角为 117.26° (35) 和 105.72° (16)，Bi 处于六个 $[Ge_3O_4]^{4-}$ 四面体的间隙，每个 $[Ge_3O_4]^{4-}$ 贡献一个氧，组成 Bi 离子六配位氧的畸变八面体，Bi—O 键长为 0.216 1 (5) nm 和 0.260 5 (5) nm。晶体中的基本结构基元为 $[Ge_3O_4]^{4-}$ 四面体与 $[Bi\text{-}O_6]^{9-}$ 八面体，$[Ge_3O_4]^{4-}$ 四面体以顶角相联结，构成一组与晶体 a、b 和 c 相平行的键链和另一组与 {110} 面族相平行的键链，晶体生长速率与缺陷和这两组键链密切相关。

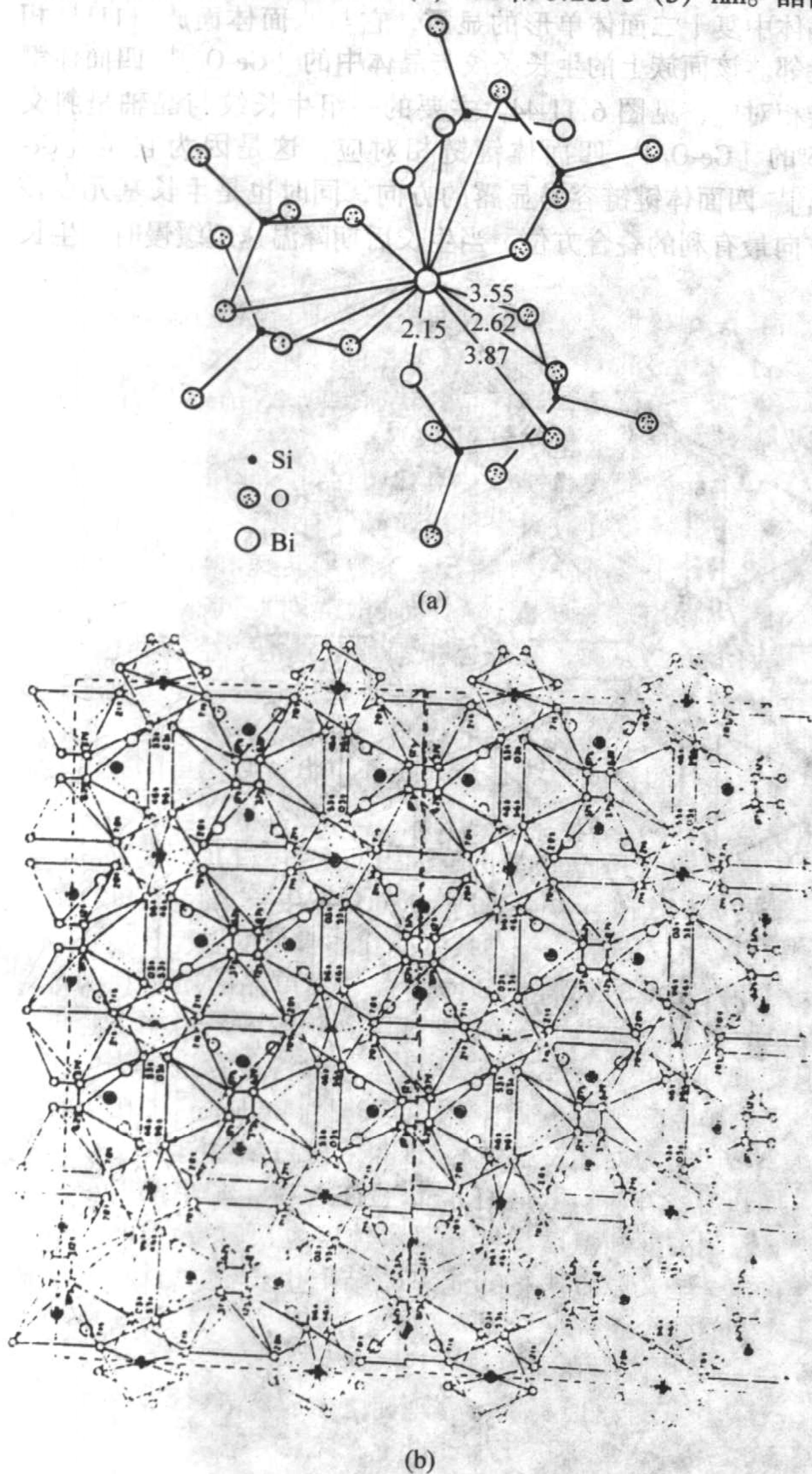


图 6.11-39 $Bi_4Ge_3O_{12}$ 晶体结构

(2) 晶体生长表面形貌与形成机理

坩埚下降法生长工 BGO 晶体，生长后期的晶体表面上常出现各种不同结构形式的花纹。这些结构花纹能反映晶体的结构取向和生长物理化学条件，它是晶体生长遗留下来的轨迹，研究其结晶方位与形貌，对生长机理会有所启迪。

1) [001] 方向生长的晶体　晶体表面常呈现两种结构花纹：一种是相互平行的生长纹，在生长纹之间形成沟槽，[001] 生长纹的方向与晶轴 *a*、*b* 或 *c* 平行，见图 6.11-40a，b；有时结构花纹为形变的四方和不规则多边形。

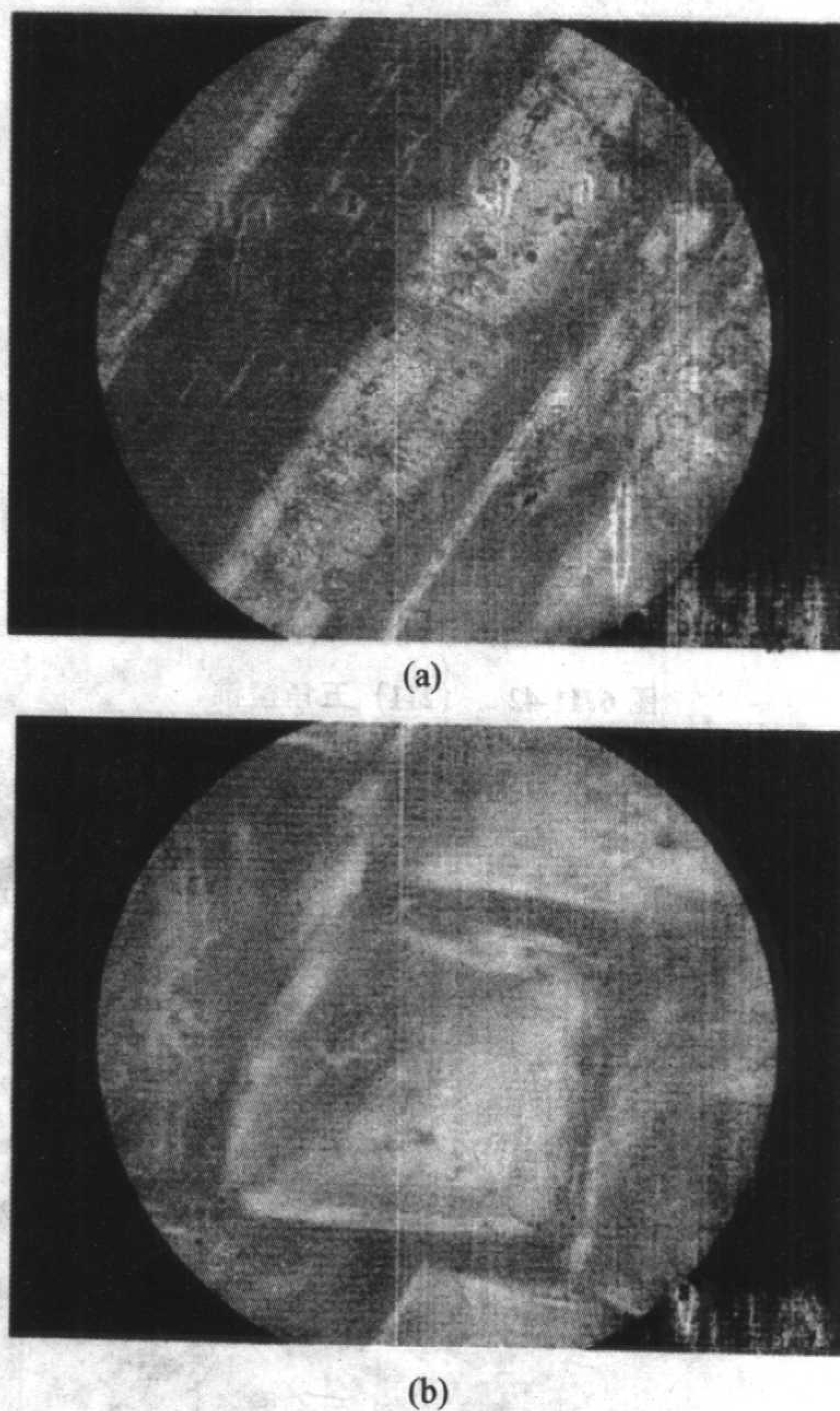


图 6.11-40　(a) [001] 方向生长平行生生纹；(b) (001) 面偏四方结构

2) [321] 方向生长的晶体　晶体表面的生长花纹，可按其取向分为三组，其中有一组最为发育，它的走向与 $[Ge\text{-}O_4]^{4-}$ 四面体的键链相对应。当晶体生长后期缓慢降温时生长纹逐渐变细，甚至表面平坦，出现五角斜五，丘的三根脊，分别与晶轴 *a*、*b* 或 *c* 平行，见图 6.11-41，

3) [211] 方向生长的晶体　表面呈现很细的斜交生长纹，按其分布的方位可归纳为三组：以 L^3 轴为对称分布。当生长后期缓慢降温时，生长纹消失，生长界面平坦；出现五角生长锥或尖丘，见图 6.11-42；在锥或丘的顶点出现三根生长脊，其中三根生长脊的方向与晶体 *a*、*b* 和 *c* 轴平行。

4) 晶体表面结构的形成　负离子配位多面体生长基元理论模型指出，晶体表面结构花纹是晶体生长基元在界面上叠合时遗留下来的轨迹，根据表面结构的结晶方位和特征还可以对晶体进行初步定向。$[Ge\text{-}O_4]^{4-}$ 四面体和 $[Bi\text{-}O_6]^{9-}$ 八面体是晶体生长的基本结构基元，根据它们的结晶方位和晶

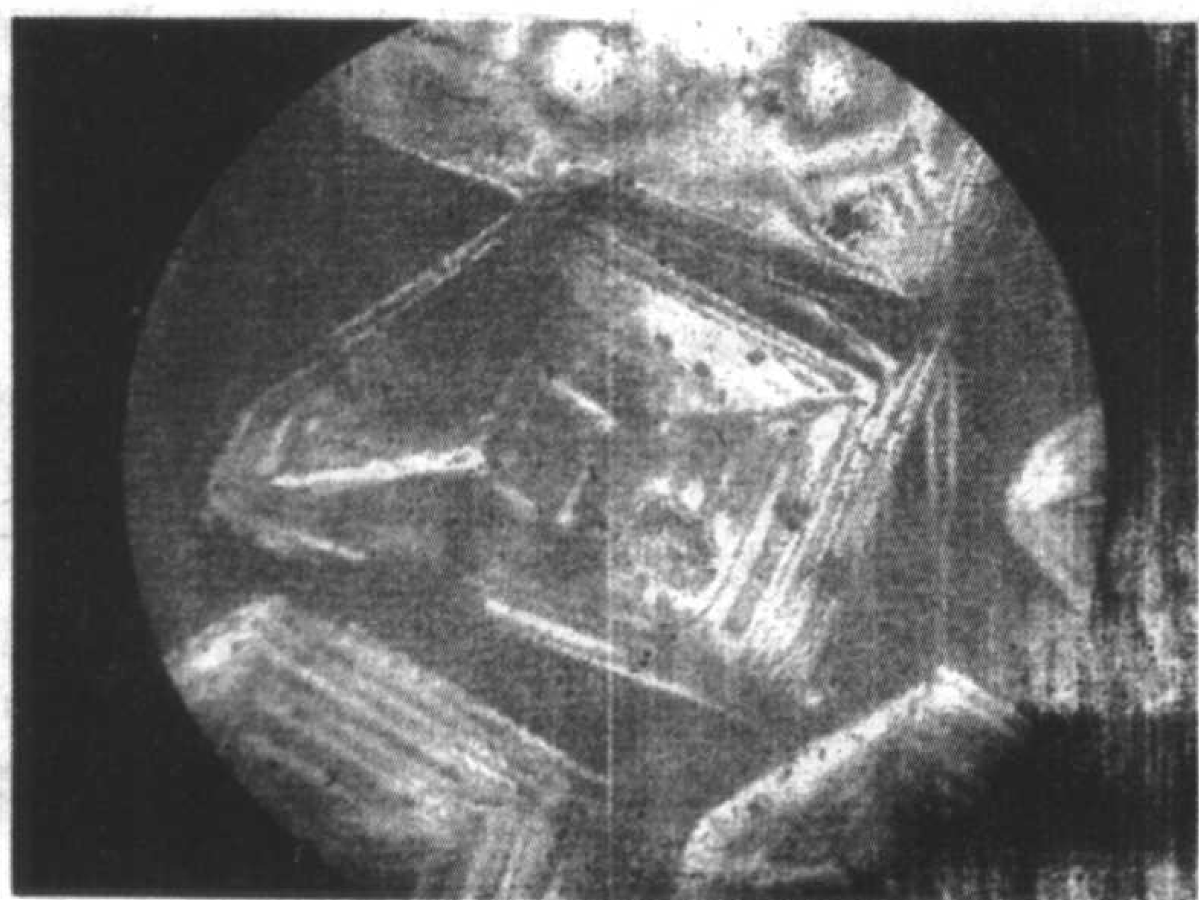


图 6.11-41　(321) 偏五角棱锥

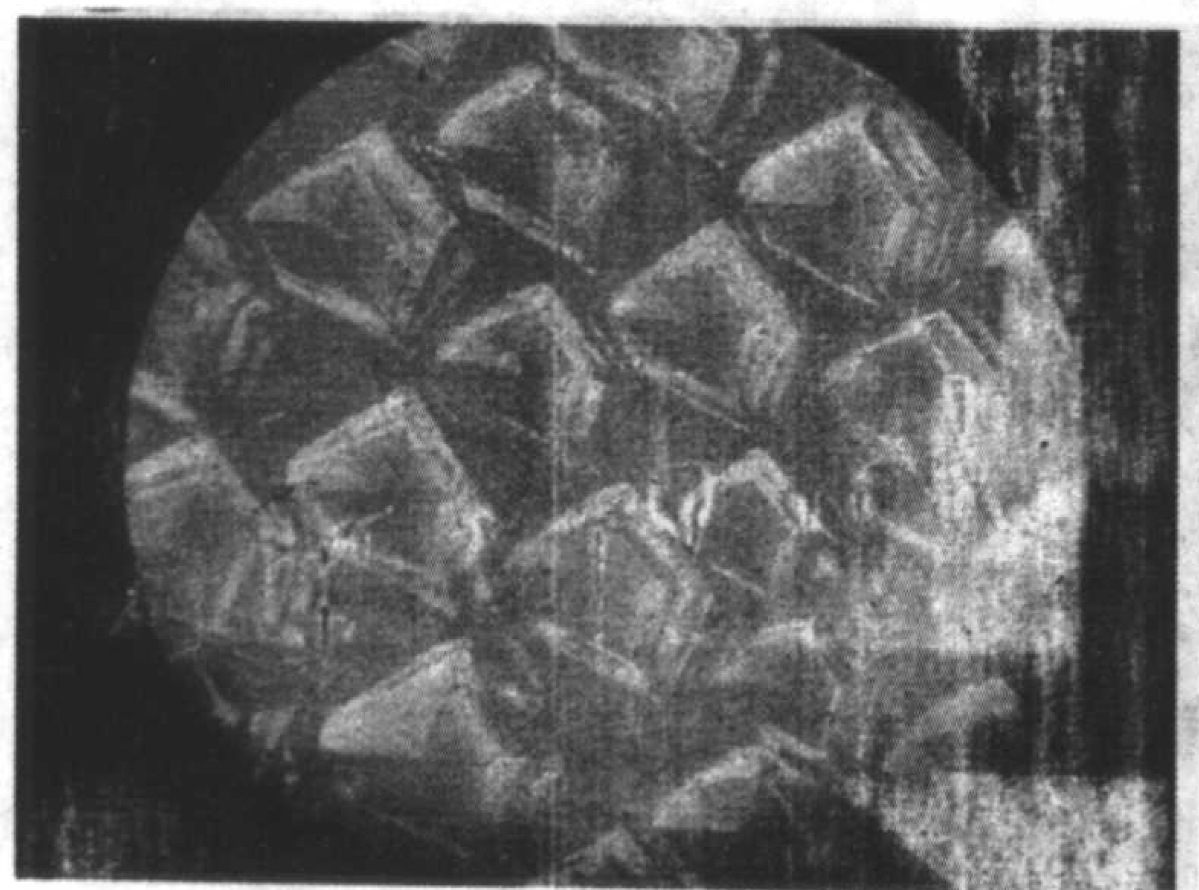


图 6.11-42　(211) 五角棱锥

体表面结构特征，不仅可以了解生长过程中生长基元维度的大小，而且还可以作为晶体生长物理化学条件和定向的标志。

① {001} 面族的表面结构与晶体内部结构　{001} 面族晶体显露单形呈立方体，晶体中 [Ge-O_4]$^{4-}$ 四面体和 [Bi-O_6]$^{9-}$ 八面体在 {001} 面族上显露有两组，其中一组是沿着晶轴 *a*、*b* 以顶角相联呈层状分布，另一组是以顶角相联与晶轴 *a*、*b* 相交呈 45°的链状结构。[Bi-O_6]$^{9-}$ 八面体是由六个 [Ge-O_4]$^{4-}$ 四面体以顶角相联构成的，[Bi-O_6]$^{9-}$ 八面体联结上、下两组 [Ge-O_4]$^{4-}$ 四面体，当熔体过冷度较大时，[Ge-O_4]$^{4-}$ 四面体和 [Bi-O_6]$^{9-}$ 八面体互相联结形成维度较大的集聚体生长基元，往 {001} 面族上叠合时是沿着 [Ge-O_4]$^{4-}$ 四面体的键链叠合的，在 (001) 面上显平行的条纹状，随着基元维度的增大，条纹变得粗糙，甚至在条纹中间形成沟槽。如果这种沟槽在生长过程中就已经存在，它就会诱导晶体产生纵向条纹。当晶体生长温度偏高，熔体过冷度低时，生长基元的维度变小，生长基元沿着 [Ge-O_4]$^{4-}$ 四面体两组键链叠合时生长界面平滑，表面呈现四方形和多边形，四方形的两个边与晶轴 *a*、*b* 或 *c* 相平行，有向 {321} 过渡趋势，见图 6.11-43。

② {321} 面族的表面结构与晶体结构　{321} 面族是晶体中复十二面体单形的显露，它与八面体面族 {111} 相毗邻。该面族上的生长条纹与晶体中的 [Ge-O_4]$^{4-}$ 四面体键链相对应，见图 6.11-44。主要的一组生长纹与晶轴呈斜交 45°的 [Ge-O_4]$^{4-}$ 四面体键链相对应，这是因为它是 [Ge-O_4]$^{4-}$ 四面体键链容易显露的方向，同时也是生长基元在该方向最有利的叠合方位。当生长后期降温速度缓慢时，生长

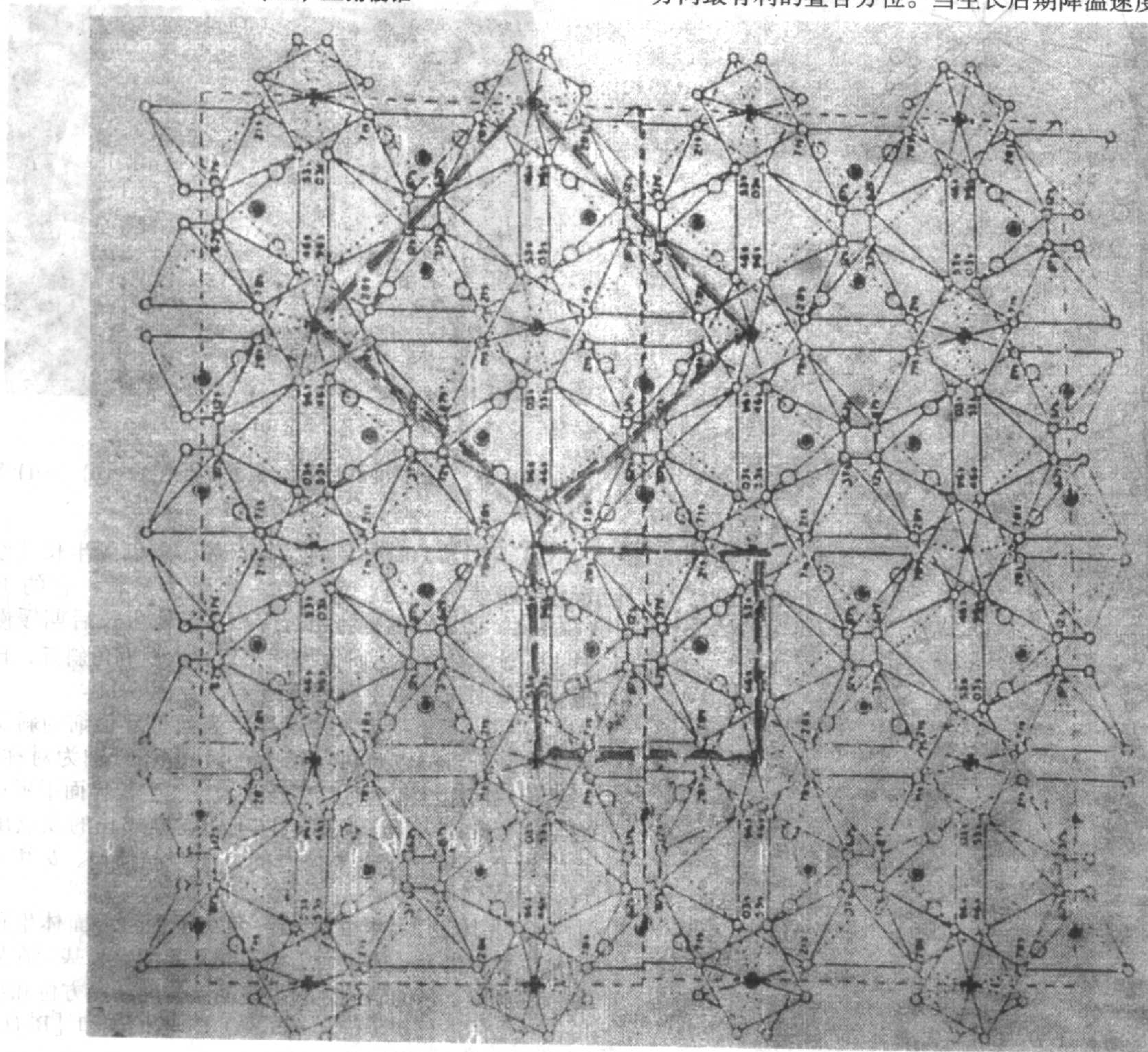


图 6.11-43　(001) 面生长纹与 Ge-O_4 四面体链

基元的维度较小，生长界面平坦，故常以生长五角斜丘的形式显露，斜丘的两边与晶轴 a、b 近于平行，丘的倾斜方向与45°［$Ge\text{-}O_4$］$^{4-}$ 四面体键链的走向是一致的。由于生长基元沿着键链方向的叠合速率较快，所以丘的顶点向生长速率最快的方向倾斜。斜丘的各个面与相毗邻的面族方位相对应。

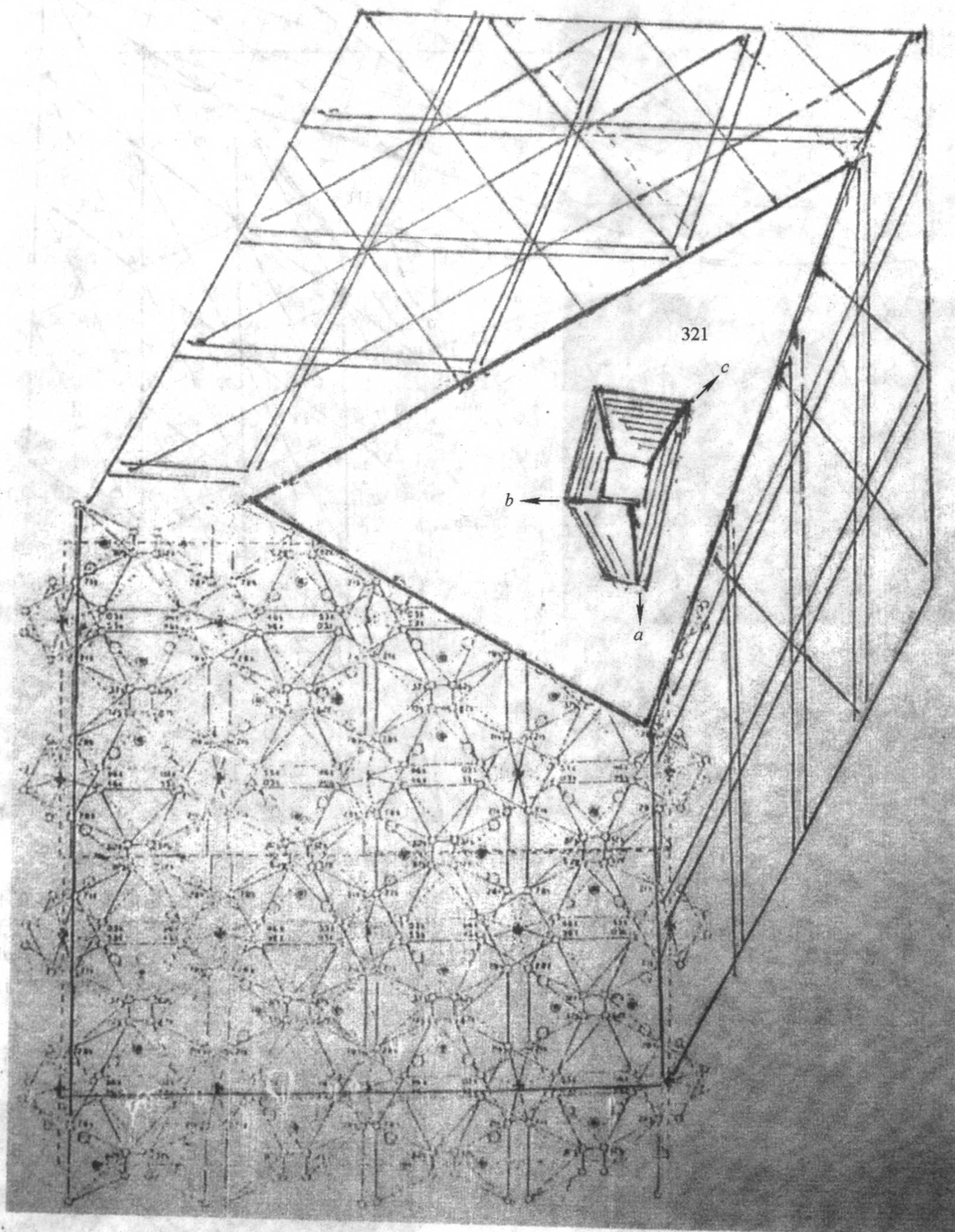


图 6.11-44 （321）面形貌与 Ge-O 四面体键链对应关系示意图

③｛211｝面族上的表面结构与晶体内部结构 ｛211｝面族是晶体四角三八面体的一个面显露，与｛100｝和｛111｝面族相毗邻，该面生长条纹可分三组，分别与晶体中［$Ge\text{-}O_4$］$^{4-}$ 四面体键链相对应。当生长后期，降温速度较慢时，生长基元较小，该面平坦，出现四角和五角生长丘，在丘的顶点出现三根生长脊，生长脊分别与晶轴 a、b 和［$Ge\text{-}O_4$］$^{4-}$ 四面体键链相平行，见图 6.11-45。

从晶体表面结构花纹的变化可以看出，晶体生长环境相的变化对生长基元维度的影响，不同维度的生长基元在界面上叠合时的结构花纹有明显的差异，但是万变不离其宗，其结晶方位与晶体中负离子配位多面体的结晶方位是吻合一致的。

6.9 晶体缺陷

坩埚下降法生长 BGO 晶体，其主要的缺陷有包裹体、生长条纹和由温度波动引起的生长层，这些缺陷的形成与固液界面的稳定性密切相关。不同取向的籽晶生长晶体时固液界面受温度影响的情况是不同的，另外，原料中杂质的种类和浓度及存在状态都是诱发晶体缺陷形成的重要原因。

（1）晶体中包裹体

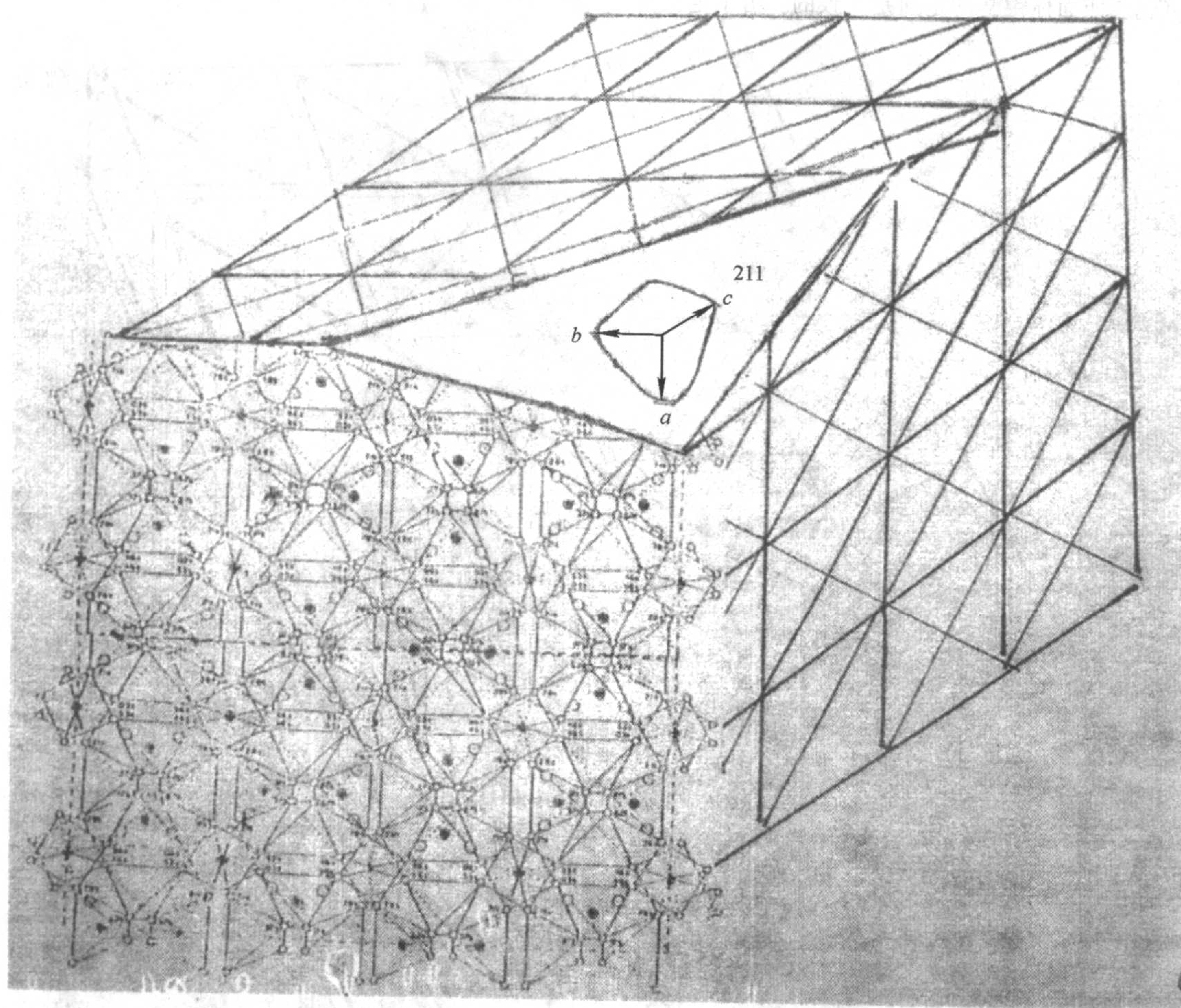


图 6.11-45 （211）面表面结构与 Ge-O 四面体键链对应关系示意图

晶体中的包裹体从形态上看可见自形、半自形和它形。在晶体中大都是呈分散状态，有时也具有明显的方位特征。

1）自形包裹体　自形包裹体具有一定的几何形态。常见到的有正四方形、三角形和四方锥状，其分布具有一定的结晶方位，四方形的四个边与晶轴 *a*、*b* 或 *c* 相平行，见图 6.11-46。三角形常分为等腰三角形和正三角形图 6.11-47。这些形状都是在显微镜下观察的，它们是八面体在不同方向的显露，物镜对向八面体顶角观察为四方形，垂直于八面体面观察为三角形，提高或或放低物镜观察时可见到八面体的轮廓，见图 6.11-48。四方锥状包裹体，其四个边与晶轴 *a*、*b* 平行，顶角指向晶轴 *c*。

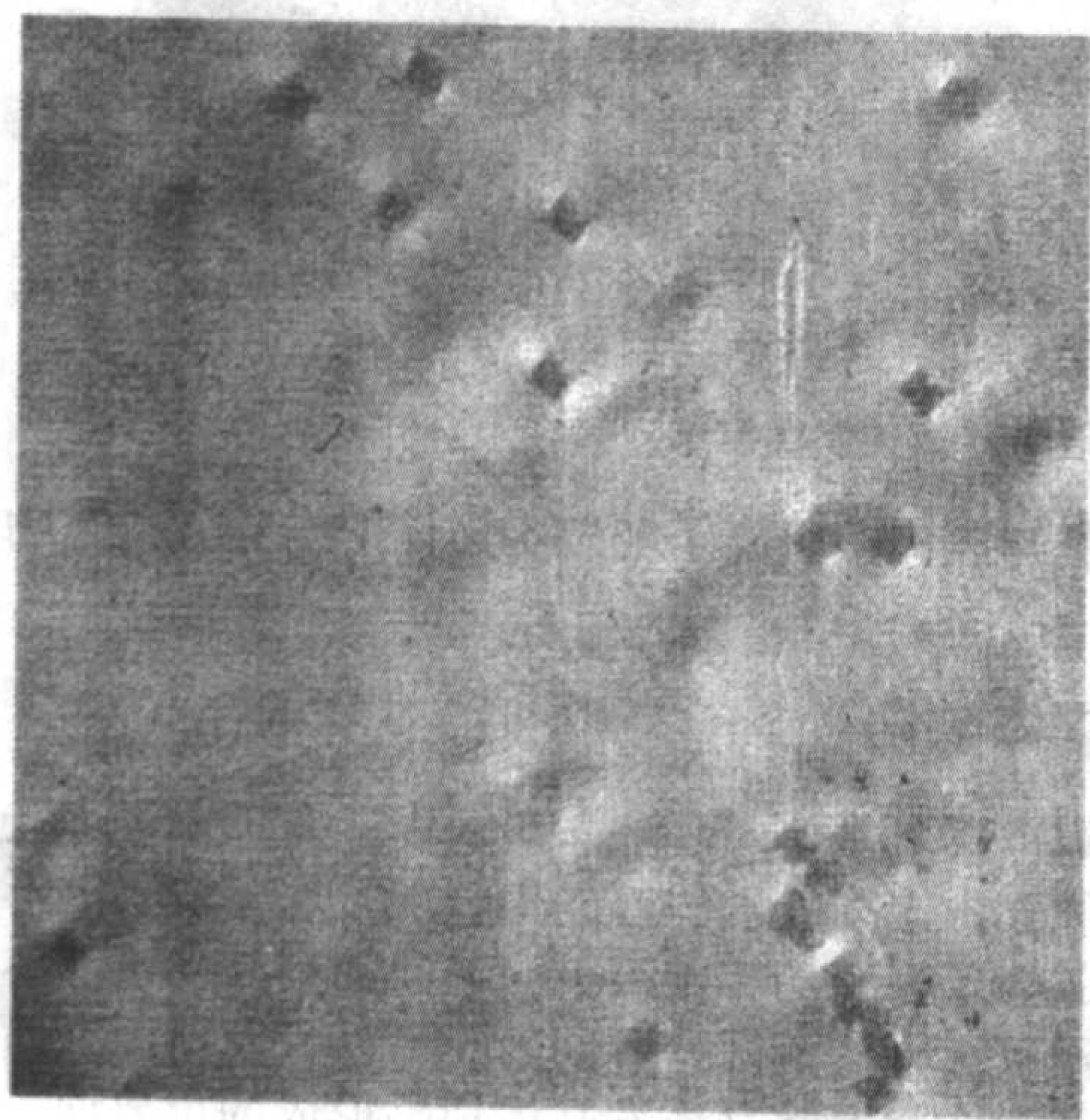


图 6.11-46 四方形包裹体

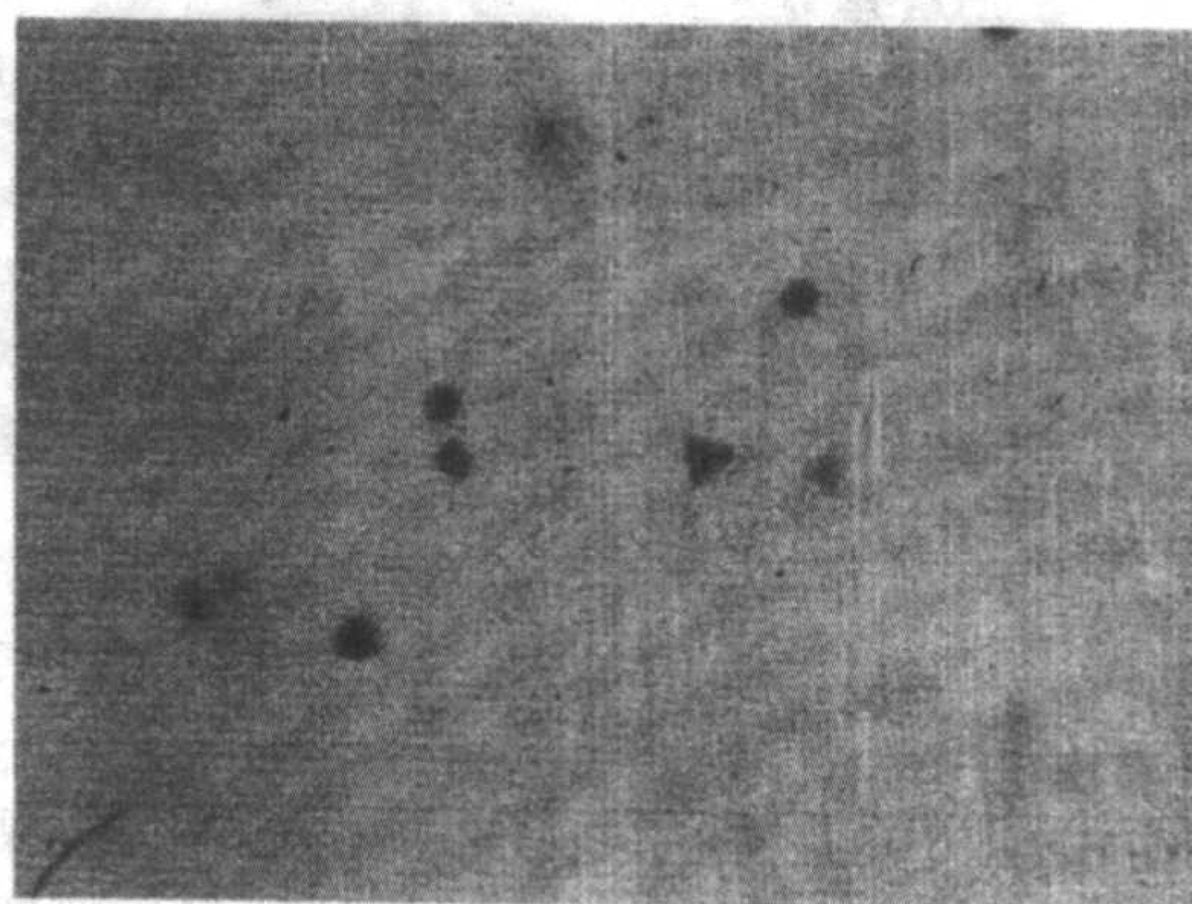


图 6.11-47 三角形包裹体

2）半自形包裹体　这类包裹体外形圆滑，大都具有四方形轮廓，见图 6.11-49。在晶体中分布有一定的方位，四个边与晶轴 *a*、*b* 或 *c* 平行，与自形包裹体分布规律是一致的。

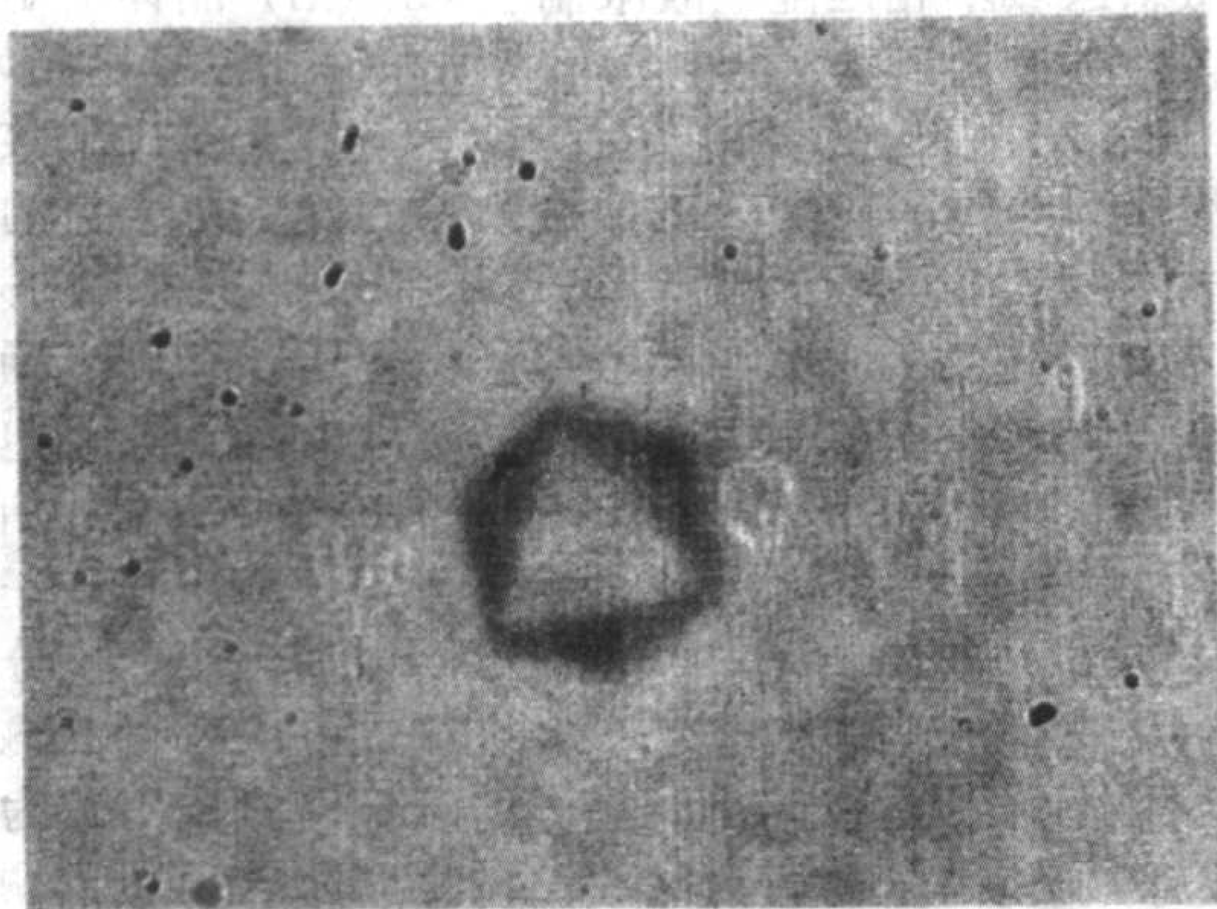


图 6.11-48 八面体包裹体

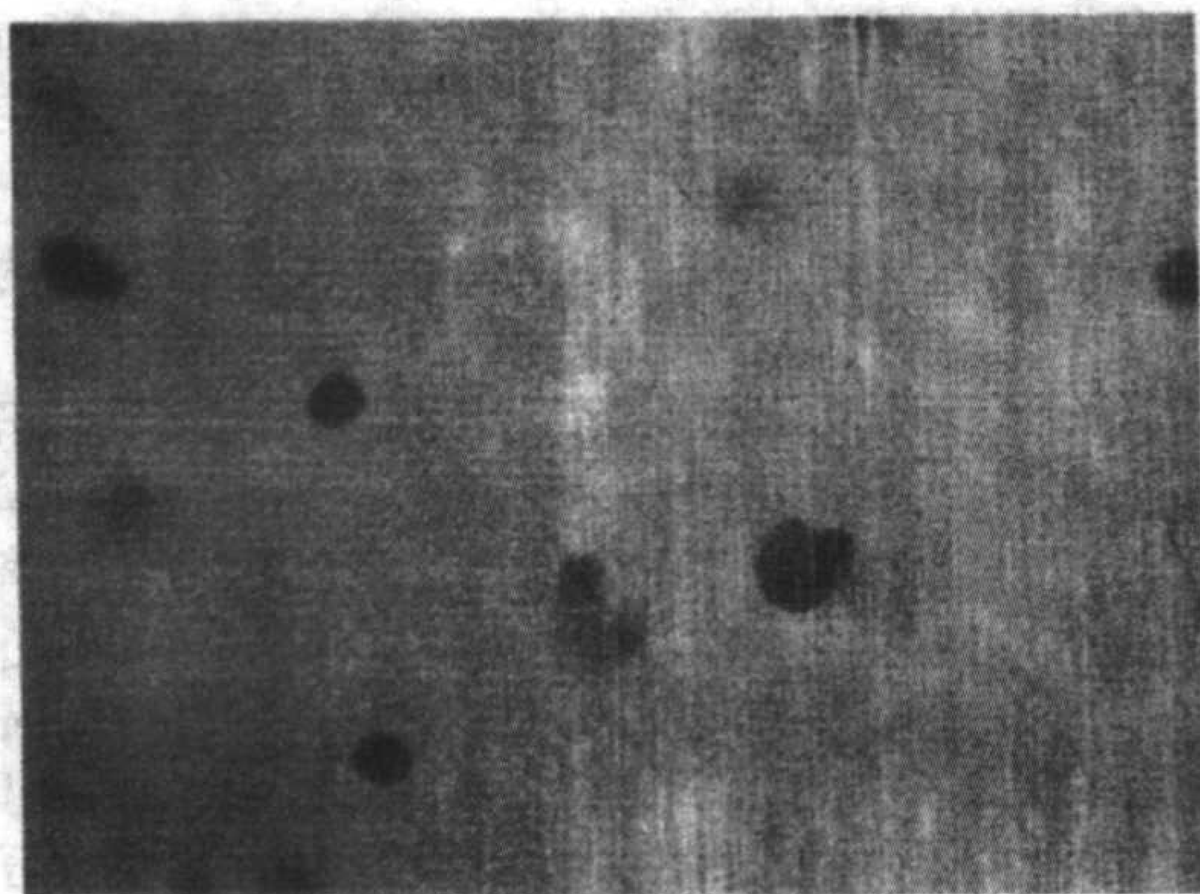


图 6.11-49 半自形包裹体

3）星散状包裹体 这类包裹体呈弥散状，在显微镜下观察，在不同的焦聚下可以看到不同深度的包裹体分布，其分布按一定的方向有规律可寻，相同方位的包裹体互相联结起来，可以看出它是与晶体中［Ge-O_4］$^{4-}$四面体链的方位相对应，见图 6.11-50。

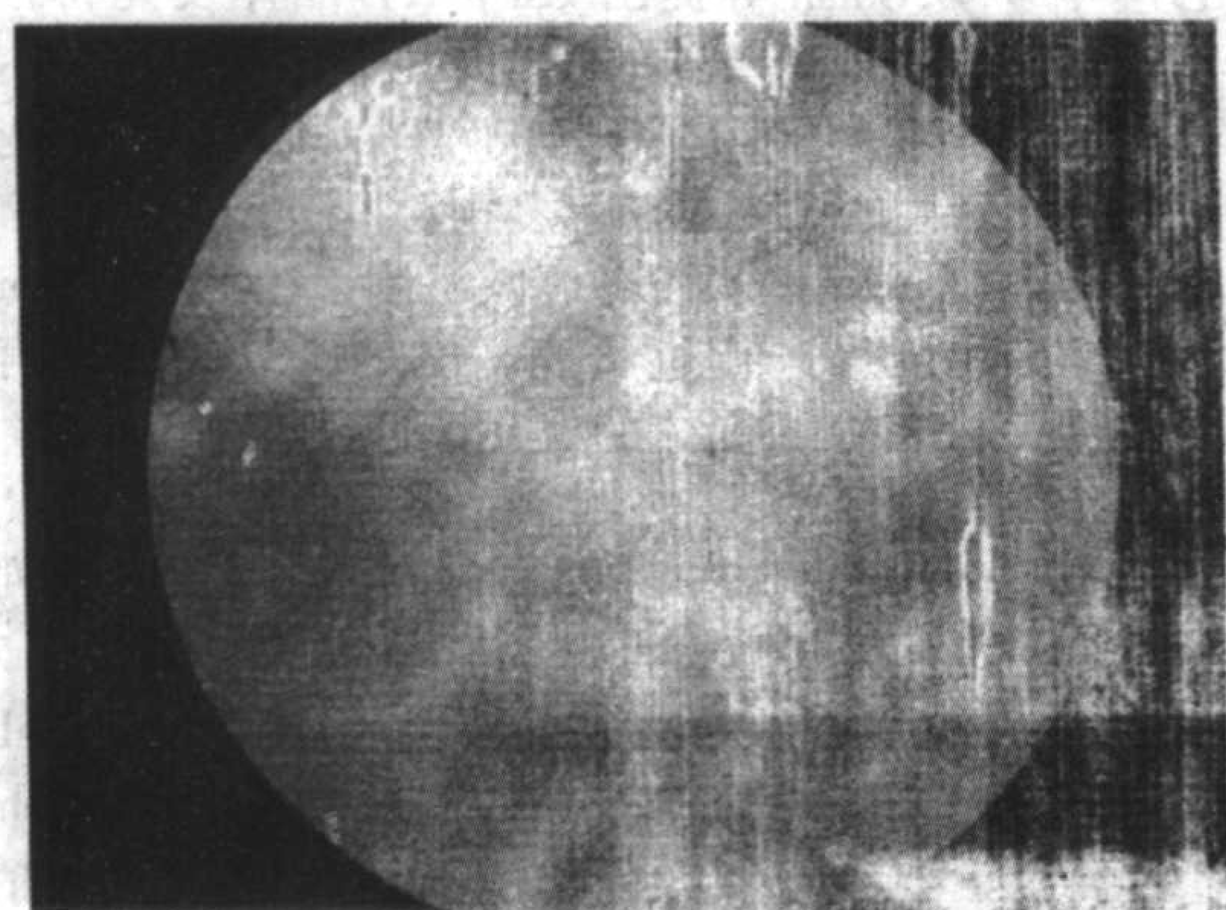


图 6.11-50 星散状包裹体

4）铂金颗粒呈其他形状 有时呈树枝状见图 6.11-51。一般易在晶体接种线附近分布，在晶体表层和近表层处比较容易发现。

5）包裹体成分 不同形状包裹体的成分用电子探针进行分析，其主要成分为 Bi 和 Ge 有的与晶体成分相同，自形包裹体中尚有 Pt。

（2）裹体的形成

包裹体的形成与生长固液界面的稳定性密切相关，不同籽晶取向生长界面的稳定条件也各有差异。例如用（001）籽晶生长时，［Ge-O_4］$^{4-}$四面体和［Bi-O_6］$^{9-}$八面体生长基元

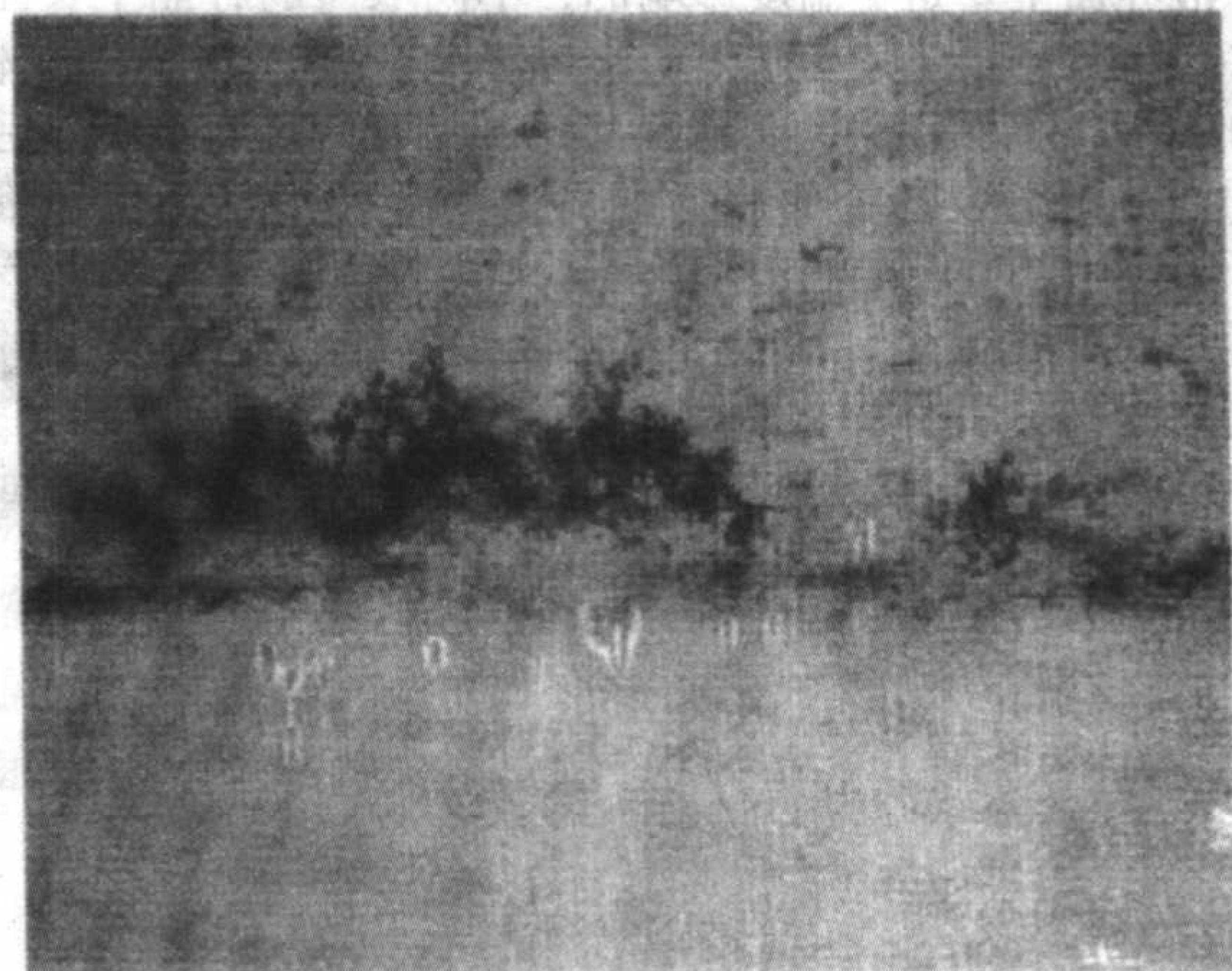


图 6.11-51 籽晶界面上枝状铂金

往（001）面上叠合时是沿着 a、b 轴排列，当界面出现坎坷时由杂质形成的过冷熔体浓集于坎坷处，熔体被包裹，随着温度的下降，被包围的熔体向周围析晶，形成内向生长，这类包裹体大多呈自形或半自形晶，俗称之为负晶结构，其结晶方位与晶体相同。用［321］取向的籽晶生长的晶体，两组［Ge-O_4］$^{4-}$四面体键链在生长界面上显露程度与（001）面上显露不同，当生长温度波动时界面不稳定遭到破坏过冷熔体在［Ge-O_4］$^{4-}$四面体键链的坎坷部位浓集。在降温过程中向周围析晶，由于结晶方位不对称性，使得这类包裹体常呈半自形或它形。由于包裹体的形成是受［Ge-O_4］$^{4-}$四面体两组键链的结晶方位所制约，所以包裹体在晶体中的分布仍有一定的规律可寻，在显微镜下观察时，将不同焦距下方位相同的包裹体联系起来，就不难看出，其分布方位与［Ge-O_4］$^{4-}$四面体两组键链的分布方位是相对应的，有一定分布规律。

（3）晶体中的面缺陷其分布方位大多是与生长方向相平行

这类缺陷有大都是从籽晶上延伸出来的，也有的是从生长层开始形成的。它们与籽晶取向密切相关。例如：［001］方向生长的晶体中就比较容易见到纵向面缺陷。这是因为用［001］方向生长晶体时，［Ge-O_4］$^{4-}$四面体和［Bi-O_6］$^{9-}$八面体键链恰好对向该面族，当生长界面稳定性遭到破坏时，四面体、八面体生长基元沿着［Ge-O_4］$^{4-}$四面体链一维叠合为主，就容易在链与链之间形成坎坷，杂质和过冷熔体就容易浓集于坎坷处，破坏了键链之间的连接，沿着键链形成一维生长，所以面缺陷通常是延伸至晶体顶部。用［321］和［211］方向的籽晶生长时，［Ge-O_4］$^{4-}$四面体和［Bi-O_6］$^{9-}$八面体的棱在这两个面族上是倾斜的，故不同层次的［Ge-O_4］$^{4-}$四面体和［Bi-O_6］$^{9-}$八面体可以同时显露，所接纳生长基元的自由端数在该结晶方位上均比｛001｝面族为多，故生长速率快，相对而言就不易形成纵向面缺陷。但是当生长界面稳定性差时，界面上出现坎坷时，严重时也会导致面缺陷的形成，这类面缺陷多呈放射状终止于晶体侧面。

（4）晶体中的生长层

晶体中的生长层主要是由于生长过程中的温度波动引起的。它记录了晶体生长过程中的温度变化情况，从生长层的分布可以判断温度波动，构成生长层主要是一些包裹体。这类包裹体多成自形亦有它形。

（5）生长界面的形状与缺陷

熔体法生长晶体时，固、液界面的形状对晶体缺陷的形成至关重要。众所周知，凸界面和凹界面对晶体完整性的影响十分明显，理想的生长界面为平界面。因为晶体生长的

固-液界面主要是受温度影响的，不同取向的籽晶生长晶体时对温度的要求也各不相同。凸界面和凹界面并不是晶体固有的晶面，而是高指数晶面组合起来的积分界面，见图6.11-52a，b。在各个面族之间的交界处极易出现生长锥缺陷。例如用［001］方向生长晶体时无论是凸界面或凹界面所生长出来的晶体，比较容易出现沿｛001｝面族延伸的面缺陷。另外，晶体中包裹体的分布与界面形状也密切相关。凹界面生长的晶体，包裹体易浓集于晶体的中心，凸界面生长时，包裹体易分布在晶体的边缘。

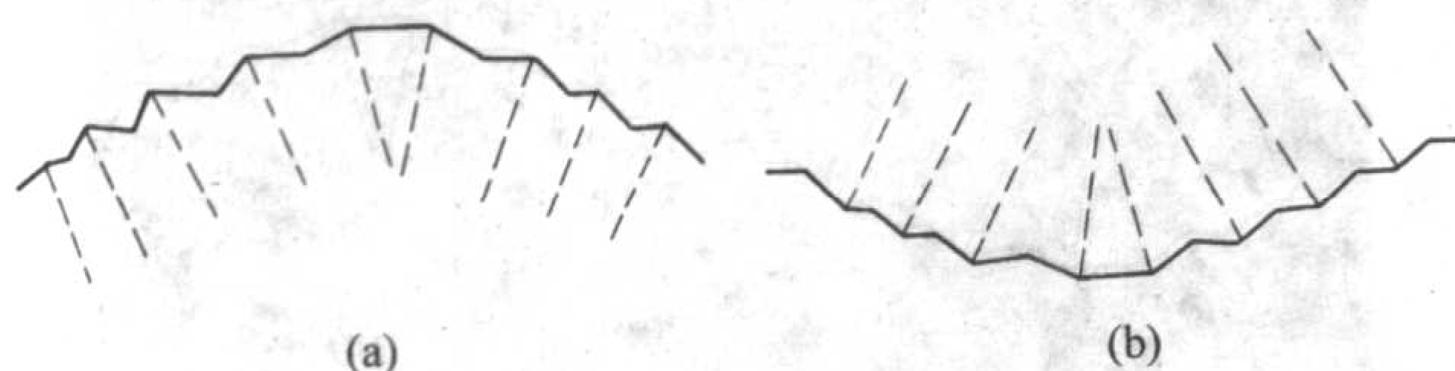


图6.11-52　凸(a)凹(b)生长界面由从晶面显露构成晶面间伴生缺陷

（6）晶体中的应力花纹

由于晶体中存在着多种缺陷，它是造成晶体应力的主要原因，特别是晶体中的包裹体和生长层对晶体中的应力起关键的作用。沿着晶体生长方向在正交偏光镜下对晶体进行检测时，可见到格子状的应力花纹，格子的方向与晶体中$[Ge\text{-}O_4]^{4-}$四面体键链方向吻合一致。这是因为$[Ge\text{-}O_4]^{4-}$四面体是以共价键为主，键链之间是晶体结构的薄弱环节，所以当晶体中有应力存在时，则表现出与$[Ge\text{-}O_4]^{4-}$四面体键链方位一致的对应关系，见图6.11-53。当晶体中缺陷种类较多，分布杂乱时晶体中的应力花纹则为不规则，此时晶体会出现波状消光。

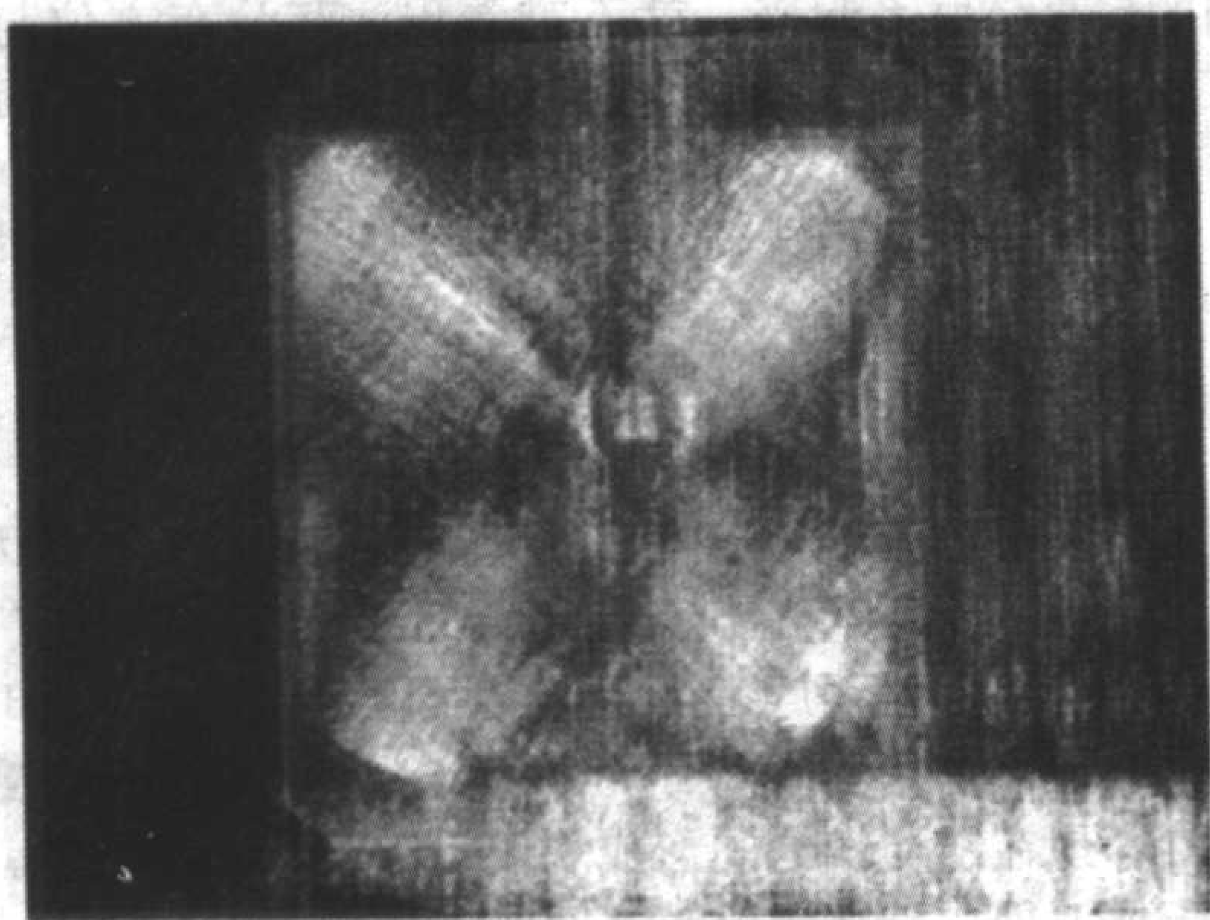


图6.11-53　［001］应力花纹

7　碘化铯CsI（Tl）晶体

自从Hofistadter（1948）发现NaI（Tl）晶体的闪烁特性以来，NaI（Tl）晶体已被广泛地应用于X射线和γ射线的探测方面，随着高能物理探测技术和一医疗新技术的发展，促使人们对闪烁晶体高度重视，对其生长和性能开展深入的研究，人们的注意力多集中在原子序数大的无机化合物方面，由于它们具有大的辐射吸收常数，近年来各国科学家们又对更新一代的氧化物、氟化物闪烁晶体开展了更广泛深入的研究。

继NaI（Tl）晶体之后，人们又开展了对CsI（Tl）的研究，它与NaI（Tl）晶体相比，具有更大的原子序数，更大的辐照吸收系数，而且它不易潮解，其光产额为NaI（Tl）晶体的80%。CsI（Tl）晶体一直被用在离子化辐射击的探测方面，但是由于CsI（Tl）的闪烁发光谱与光电倍增管的波长敏感区域不相匹配，故限制了CsI（Tl）晶体的更广泛应用。由于近十年来，低电容、大面积硅二极管迅猛发展，加上CsI（Tl）发光波段具有大的量子效率，促进了该晶体在大型探测器中的应用。该种探测器的优点在于它的简单性，成本相对低廉而且对磁场不敏感。更主要的是，CsI（Tl）晶体的光衰减时间与吸收粒子的离子化密度成函数关系，这样就使得通过利用脉冲形状分辨技术来辨别带电粒子成为可能。纯的CsI晶体在320 nm处有一个快分量，所以近年来对这种晶体有新的认识，S.Kubot等认为它是新一代相对廉价的快闪烁体。但是直至1990年以前，这一快分量的光产额及精确的衰减时间尚未见报道。至1990年P·Schotanus等才对纯CsI及CsI（Tl）晶体的闪烁性能做出较为详尽的描述。CsI晶体发射谱上出现315 nm和450 nm处的两个发射峰，315 nm处的峰可以归为本征发光峰，450 nm的分量则被认为是由I^-空位所引起的发光。S.Kubota等人测量了该晶体的快慢分量的衰减时间分别为$\tau_f=10$ ns，$\tau_s=36$ ns，而C.Woody等所测结果$\tau_f=7$ ns，$\tau_s=29$ ns，这些都是与1992年Zhu Ren-yuan所测得的结果相近（$\tau_f=6-10$ ns，$\tau_s=40$ ns）。他对晶体的光产额进行了测量，其发光总和约为BaF_2晶体的17%。

对于CsI（Tl）晶体的闪烁性能研究远比CsI晶体开展得早而且深入，CsI晶体在315 nm处的分量是由于有Tl离子的存在，将被CsI（Tl）晶体本征吸收，并会激发出Tl离子的荧光。关于CsI（Tl）晶体的吸收特性早在1966年就被Masuhaga，Morita和Ishiguro等仔细地研究过。1984年Stillman等也研究其吸收特性，他们分别发现了CsI（Tl）晶体具有5或6个吸收带，这些吸收带分别归之于Tl^+本身的电子跃进（A带290 nm，B带246 nm和C带238 nm，4.2 K时测量）和$5PI^-$与$6PTl^+$之间的电荷迁移（275和257 nm）。1985年V.S.Svasankay和P.W.Jacobs系统的CsI（Tl）研究了晶体的发射特征，三个发射带分别位于2.19 eV（560 nm），2.53 eV（490 nm）和3.08 eV（405 nm）。并且研究了这三个由A带激发的发射带的温度猝灭效应（4.2～300 K），他们认为三个发射带是Tl^+自身电子跃迁造成的。

1974年V.E.Gutan等提出CsI（Tl）晶体发光特性的解释，认为可能是由两个不同的发光中心同时存在所致，它们都与Tl^+有关，但一个是孤立的Tl^+，而另一个是晶体（110）方向周期性的TEI二维包裹物。

对于CsI（Tl）晶体的发光衰减机制，1966年Masunga和1984年D.J.Simkin等进行过研究，但是研究的结果有些差异，所以有关CsI（Tl）晶体的发光衰减机制，到目前为止，仍然是一个有待解决的问题。

近年来，由于CsI（Tl）晶体重新得到关注，被列为大型电磁量能器的侯选晶体材料，各国科学家形成了对CsI（Tl）晶体的研究热点，对其闪烁特性及Tl含量对CsI（Tl）晶体光产额的影响等做了深入的研究。1990年P.Schotanus等报道了纯CsI和CsI（Tl）晶体的闪烁特性，其中包括了光产额、光衰减时间等资料。他们所测CsI（Tl）晶体光产额可达4.9×10^3 p·e/meV，以γ射线为放射源时，光衰减时间谱上显示两个衰减时间（600+50）ns（54%±5%）和（3.4±0.5）ns（46%±5%），并测出衰减时间是不随Tl含量而变化的。而以α粒子为放射源时，发现两个较快的分量和一个较慢的分量［（3.5±0.7）ns］9%，P·Schotanus等对Tl含量对CsI（Tl）晶体光产额的影响进行了研究，认为：对于使用光电倍管探测γ射线来说，0.03 mol的Tl含量已能满足要求，但是对于α粒子来说，这样的含量则显偏低，如果用光电二极管对CsI（Tl）晶体中的Tl含量为0.1 mol方可达到最佳的光产额。

1992年C.Woody等对CsI和CsI（Tl）晶体的辐照损伤进

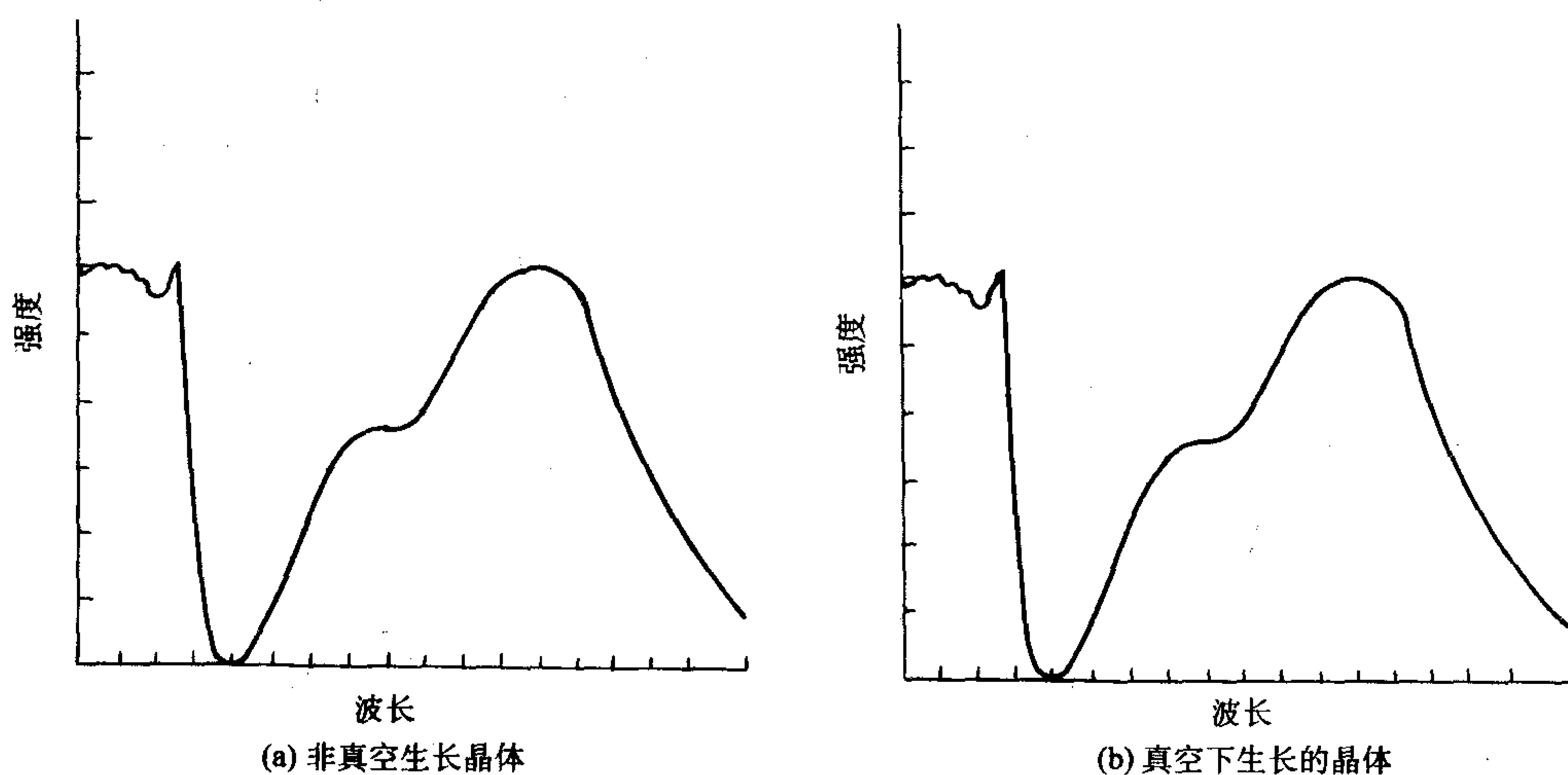
行研究后指出，发现 CsI（Tl）晶体的抗辐照损伤能力并不像以前报道的那样低，他们将 CsI 和 CsI 晶体做了对比实验，得到了相似的结果，尽管 CsI 晶体稍强一些，但差别不像人们期望的那么大，经辐照后两种晶体光产额均降低，两种晶体都产生了吸收，但这种吸收仍未能圆满地解释产光额下降的原因。

7.1 CsI（Tl）晶体光致发光

晶体的光致发光测量是将发射波段与激发波段对应起来进来研究的，对晶体的发光机理可以进一步得到认识，对于 CsI（Tl）晶体光致发光的测量使用的是 LSSOB 荧光光谱仪，它是由 Perkin Elmer 公司制造的，光源使用的氙灯，测量全过程由电脑控制，图 6.11-54 中 a、b 为两种不同方法生长的 CsI（Tl）晶体紫外激发发射谱。图中 500 nm 的峰为 CsI（Tl）晶体的发射峰，激发的紫外光为 310 nm 波段，两种试样的光谱是吻合一致的。

7.2 CsI（Tl）晶体光产额

测量 CsI（Tl）晶体光产额的方法有很多种，最简便的方法是通过计算发射峰的面积求出光产额，但这种方法比较粗糙误差较大，精确的测量方法是利用单光电子技术对晶体的绝对光产额进行测量，用真空法和非真空下降法生长的晶体其光产额测定的结果是不同的。因为在 CsI（Tl）晶体中 Tl^+ 是激活中心，Tl^+ 是以 TlI 的形式掺入晶体的，一价的亚铊离子（Tl^+）在氧气氛中，在具有一定反应温度的条件下，很容易被氧化变成三价的铊离子（Tl^{3+}），形成 $Tl^+ + O_2 \longrightarrow Tl^{3+} + O_2$，由于 Tl^{3+} 离子的外层 $6s^2$ 的两个电子被夺走，破坏了一价铊离子 Is 基态激发到 $3P_1$、$3P_2$ 和 $1P_1$，激发态的激发机制，失去了电子跃迁机会，Tl^{3+} 就不成为发光中心。



(a) 非真空生长晶体 (b) 真空下生长的晶体

图 6.11-54 Cs（Tl）晶体的光致发光谱

7.3 CsI（Tl）晶体 X 射线激发的发射光谱

通过对 X 射线激发的发射光谱分析，可以对闪烁晶体发光机理进行研究，用真空法和非真空法生长的 CsI（Tl）晶体经过 X 射线激发而获得的发射光谱，从图中可以看出，不同生长方法生长的 CsI（Tl）晶体的发射光谱主峰位置基本上是一致的（510 nm），只是发光的强度有所差异，这一点可以从发光峰面积的大小可以看出来。

在氧气氛下退火时对发光的影响见图 6.11-56。退火前后发射光谱进行比较，可见退火后在 440 nm 处的峰值显著增强，而 310 nm 处的发光峰强度几乎保持不变，由此可见，310 nm 处的发光峰是 CsI 晶体的本征发光峰，而 410 nm 的发光峰变化明显，该发光峰是 I^- 空位造成的，310 nm 为快分量，而 440 nm 为慢分量。CsI 晶体掺 Tl 后发光机制有明显的改变，纯 CsI 晶体的发光谱峰值在 310 nm 处，掺 Tl 后该峰消失了，而在 510 nm 处出现一个宽带发光峰，它是由 Tl^+ 造成的，从 CsI（Tl）晶体透过率曲线可以看出，它的吸收边位于 360 nm 处，并且随着 Tl 含量的增高，该峰值向长波方向移动。

7.4 Tl 在 CsI 晶体中的分布

Tl 作为激活剂在 CsI 晶体中的含量直接影响晶体的闪烁性能，Tl 在晶体中的分布对晶体的光产额和发光均匀性有重要影响，不同生长方法和不同生长条件 Tl 在晶体中的分布各不相同，由于 Tl 在 CsI 晶体生长过程中分凝系数小（$K_0 = 0.2 < 1$），所以对长晶体（30～40 cm）晶体很难得到 TE 在轴向均匀分布。在大直径（$\phi > 10$ cm）晶体生长时，由于晶体热导率也小。很难保持在晶体生长过程中径向和轴向的均匀性。

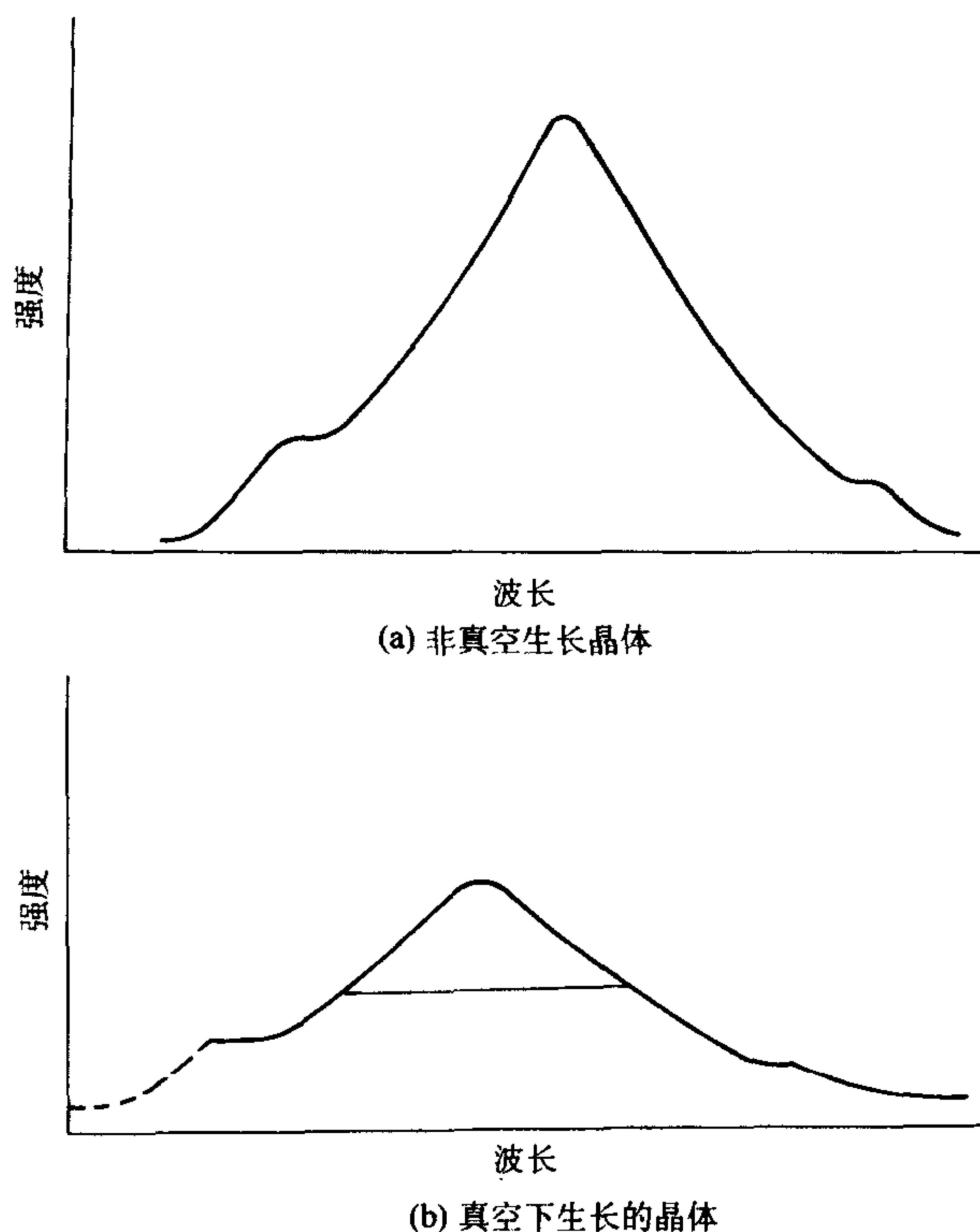
（1）Tl 在晶体径向分布

CsI（Tl）晶体在生长过程中，由于晶体热导率小，在生长大尺寸晶体时很难控制径向温度梯度的均匀性，这就会导致 Tl 在径向分布不均匀，形成生长界面的凹凸不平。

1）在凹界面生长晶体中 Tl 径向分布　I.M.S.Sdawi 等用透明石英坩埚生长 CsI（Tl）晶体，对生长过程中对熔体对流进行了观察，热流是坩埚壁流向坩埚中心见图 6.11-57a，由于 Tl 的分凝系数小，Tl 浓集于中部，造成了中央部位熔点降低形成凹界面生长，凹界面生长 Tl 沿轴向分布见图 6.11-57b，同时由于 Tl 的分凝系数小，也造成了中部形成包裹体也比较多的原因。

2）凸界面生长　是在径向坩埚中部温度低，熔体对流见图 6.11-58a。Tl 在晶体径向分布见图 6.11-58b。

（2）Tl 在晶体轴向分布



(a) 非真空生长晶体

(b) 真空下生长的晶体

图 6.11-55 Cs（Tl）晶体的X射线激发的发射光谱

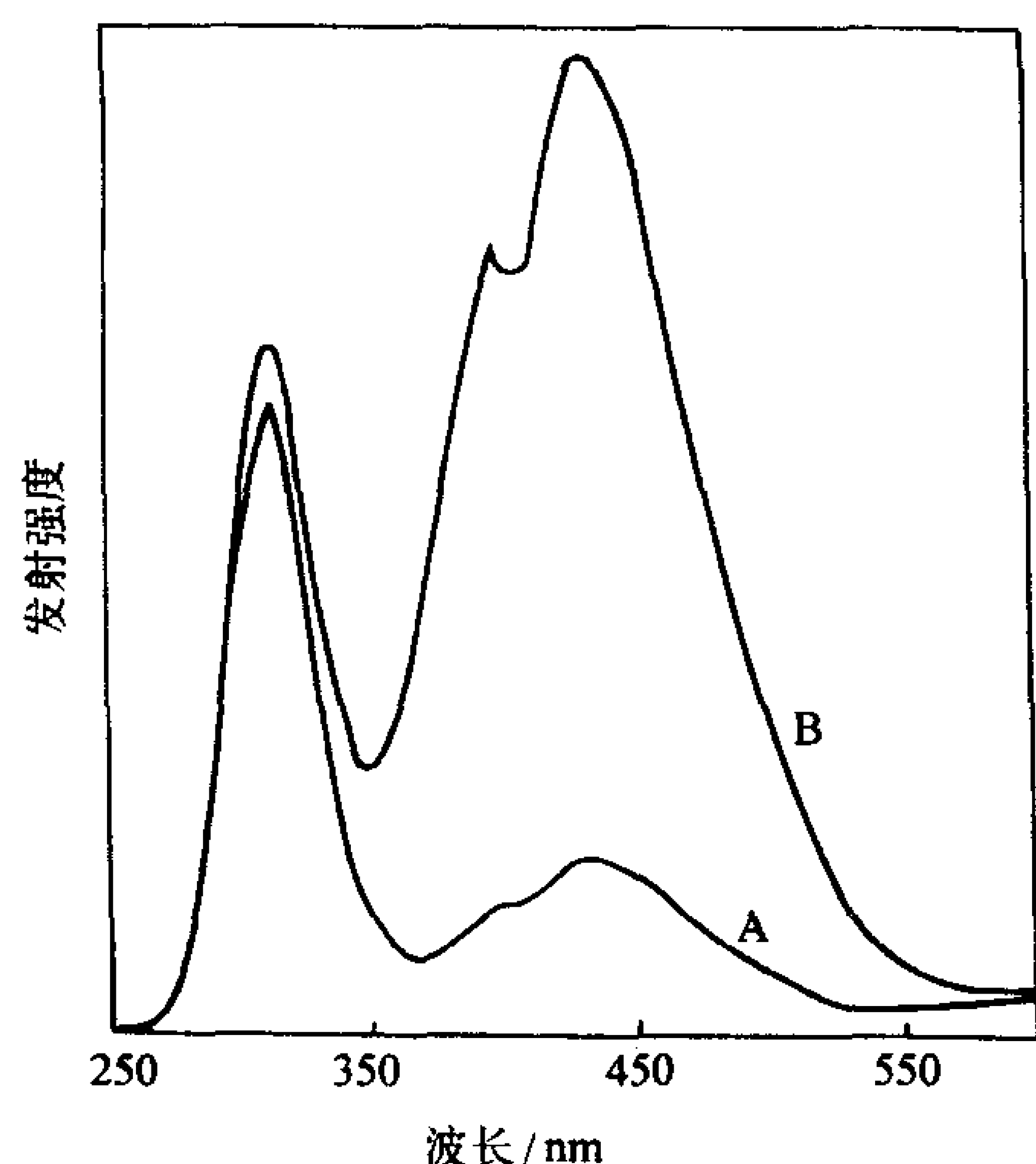


图 6.11-56 退火前后的 CsI 晶体的发射光谱
A—退后前；B—500℃退火后

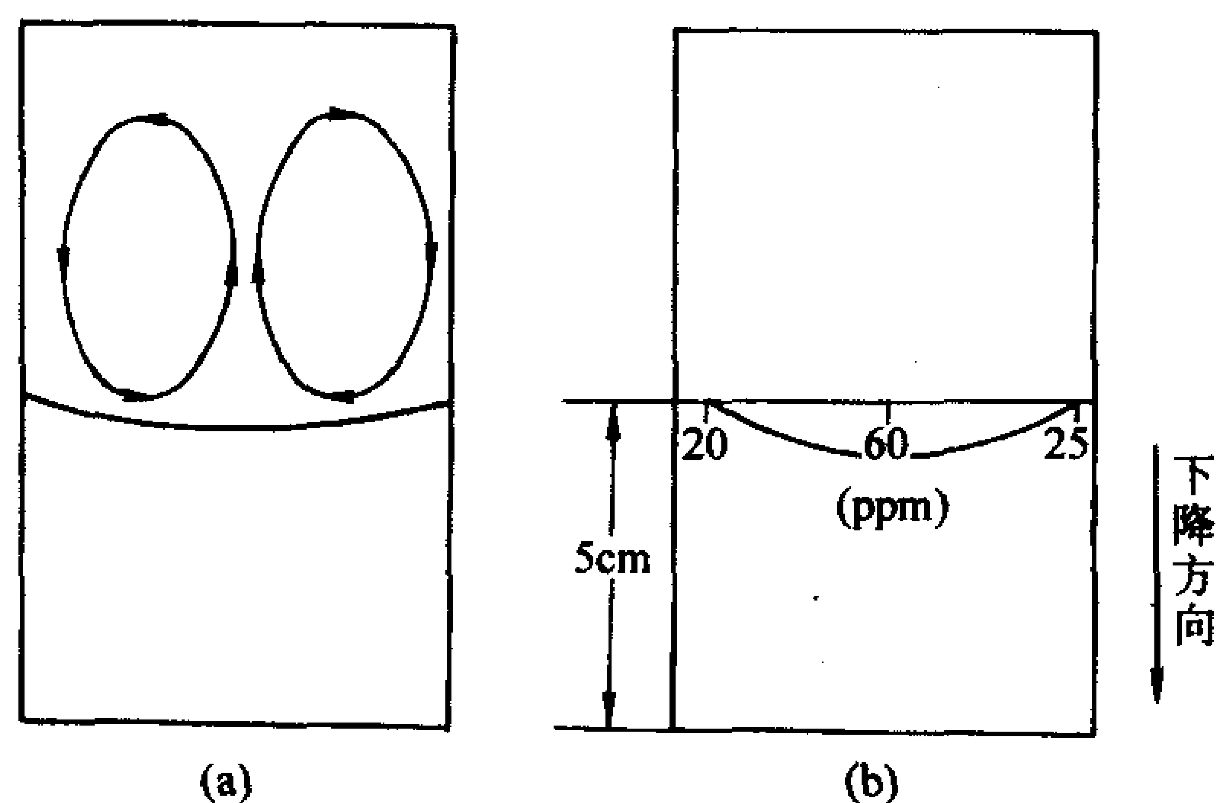


图 6.11-57 （a）凹界面时熔体中的对流情况；（b）凹界面时 Tl 在晶体中的径向分布

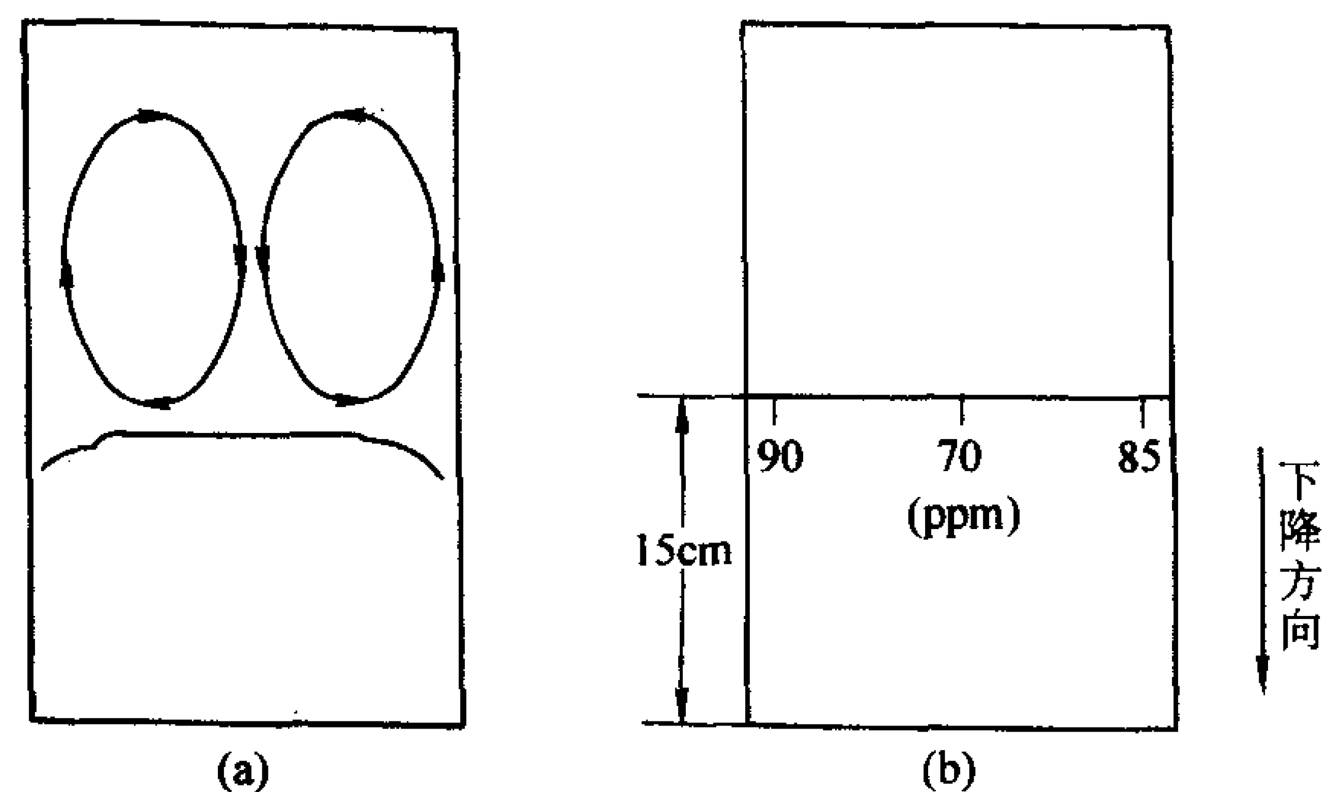


图 6.11-58 （a）凸界面时熔体中的对流情况；（b）凸界面时 Tl 在晶体中的径向分布

由于 Tl 的分凝系数小（$K_n=0.2\ll1$）所以生长 30 cm 以上晶体，很难控制晶体上下的均匀性。Wileg 等人研究了准静态生长过程中的杂质沿晶体轴向的分布情况。所谓准静态生长过程，就是生长速率十分缓慢的过程，于是可以将溶液和固溶体共存所需满足的平衡条件应用于固液界面。由于生长过程是十分缓慢的，可以认为在生长过程中任何时刻，溶液中溶质的分布总是完全均匀的。根据溶质守恒原理，可以推导出固液界面处，固溶体中的溶质浓度 $C_s(g)$ 与溶液中的溶质浓度之间的关系：

$$C_s(g)=K_0C_1(1-g)k^{0-1} \qquad (6.11\text{-}1)$$

$C_s(g)$ 曲线如图 6.11-59 所示。

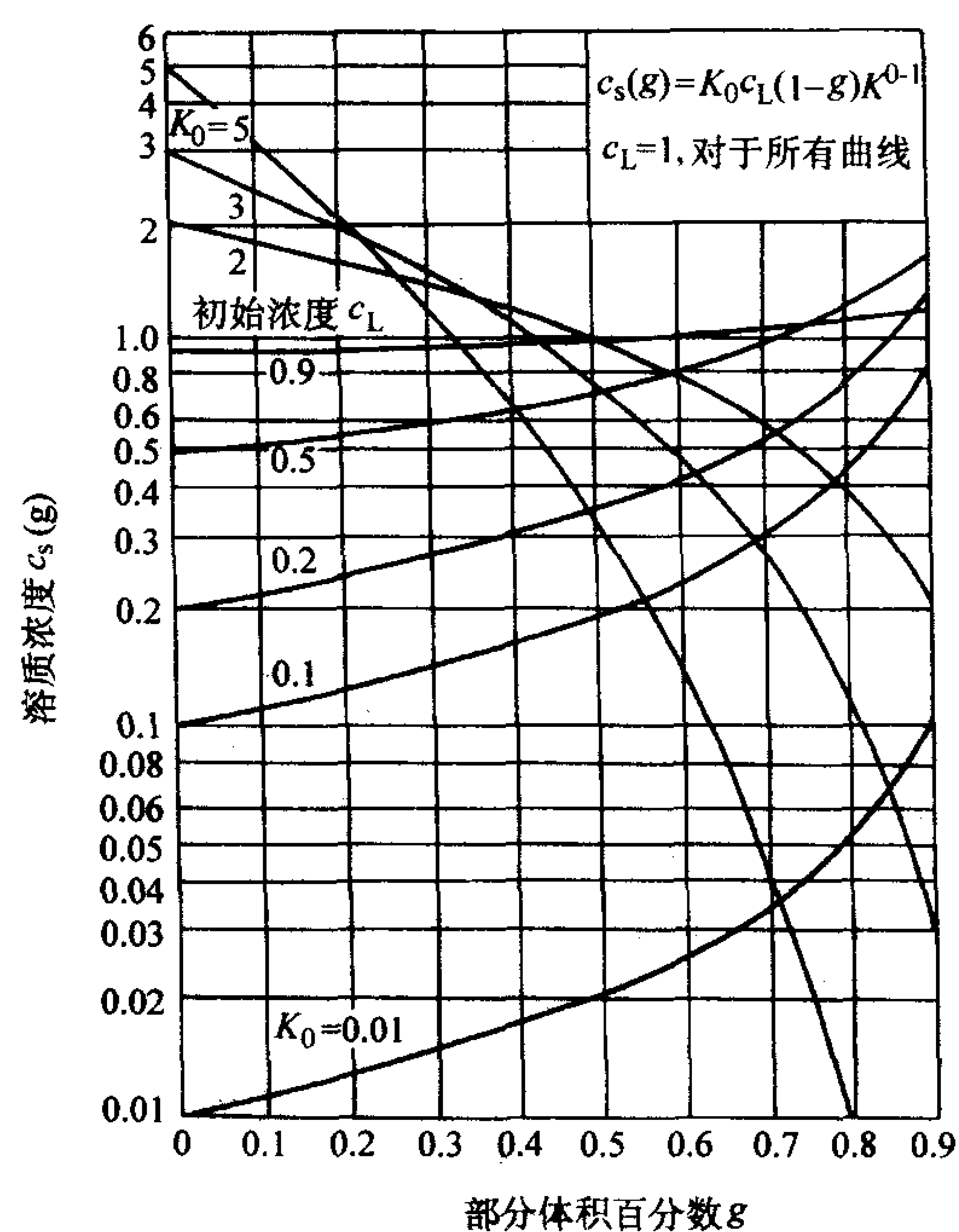


图 6.11-59 对不同的平衡分凝系数 K_0，根据式（6.11-1）求得的 $C_s(g)$ 曲线

图 6.11-59 对不同的平衡分凝系数 K_0，根据式（6.11-1）求得的 $c_s(g)$ 曲线

W.A.Tiller 等从溶质扩散而不考虑对流效应，当 $K_0<1$ 时，溶质将很快在固液界面浓集，直至建立起稳定的溶质边界层，这时晶体生长溶质是均匀的，在晶体生长后期由于熔体的减少就不能保持其中溶质浓度的稳定，将导致晶体中溶质的快速提高。

下式是在溶液中只有扩散传输时，晶体中的溶质分布。

$$c_s(z') = c_l[1-(1-K_0)\exp(-\frac{K_0}{1}\cdot z')] \quad (6.11\text{-}2)$$

式中，$l=\frac{D}{v}$，为熔质边界层的特征厚度。当 $Z' \gg l/K_0$，有 $c_s(z') \approx c_1$，在此阶段所生长的晶体浓度均匀，并与溶液中的平均浓度相等，此谓稳态分凝阶段。而当 $z' < l/k_0$，晶体中的浓度随生长而逐渐增加，此谓瞬态分凝阶段。晶体中瞬态分凝的长度 $z'_L = l/k_0 = D/vk_0$，不仅与扩散系数 D，平衡分凝系数 K_0，而且与生长速率 v 有关。图 6.11-60 是两种极端的生长情况下，晶体中的溶质分布曲线的定性比较。

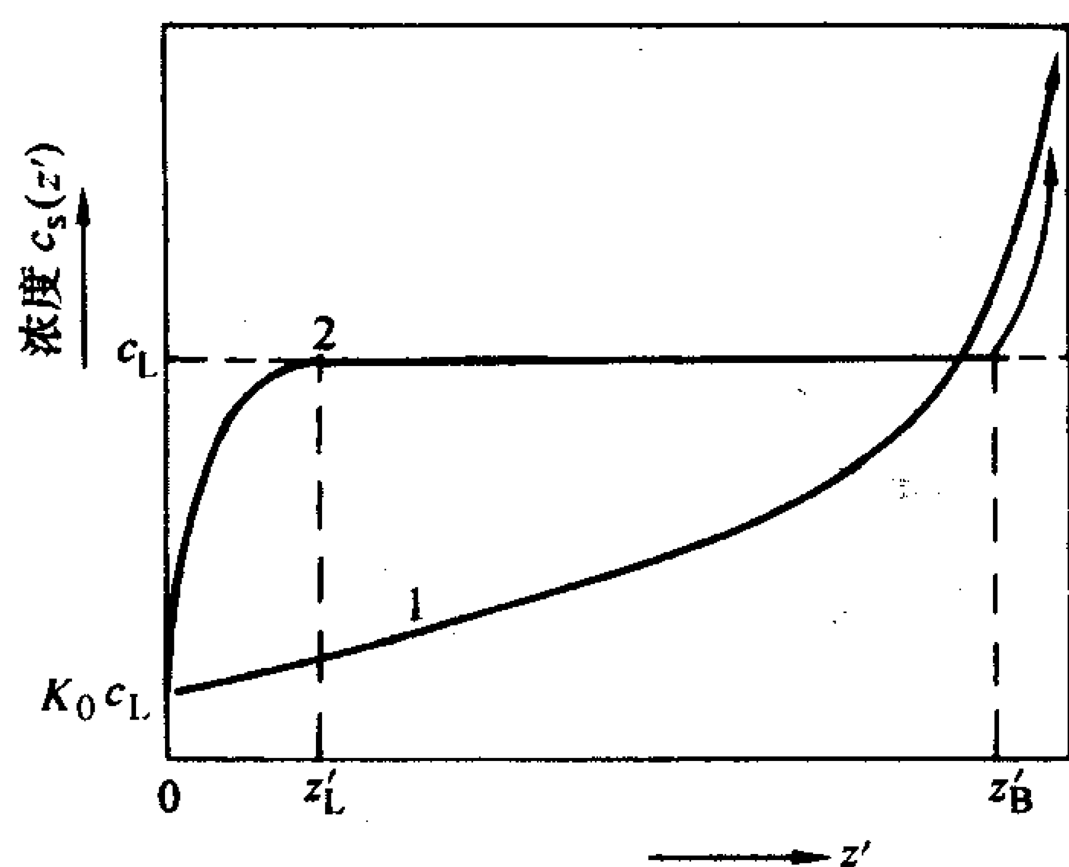


图 6.11-60　晶体中的溶质分布曲线
1—准静态生长；2—溶液中只有扩散传输

当扩散为溶质传输的唯一机制时，晶体中的溶质分布如图中的曲线 2 所示，在区间内，沿未形成稳定溶质边界层，晶体中的溶质浓度近乎保持不变，但达到时，由于坩埚中所剩的熔体不多，余料中的浓度不能保持，所以长出的晶体中的浓度就很快提高。图中曲线 1 是准静态生长的晶体的熔质分布曲线。在实际生长过程中，生长速率不是无限缓慢的，溶液中溶质不可能混合均匀，故不能得到如曲线 1 所示的分布；同时，溶液中总是有对流存在的，也不能得到如曲线 2 的分布；实际生长过程中的浓度分布是介于曲线 1 和 2 之间的。

由于重力场的存在，以及温度场的分布不同，实际生长的过程中，自然对流总是存在的。Burton 等对对流对溶质分布的影响做了研究。Burton 引入了溶质边界层厚度 δ 的概念。他假定在边界层厚度之外的“大块”流体中，即 $z>\delta$ 时，由于对流的搅拌作用，溶质完全混和均匀。在边界层之内，即 $0\leqslant z\leqslant\delta$，扩散是溶质传输的唯一机制，而边界层厚度 δ 的大小决定于宏观对流的程度。

在上述假定下，我们可以很方便地求出存在对流的情况下，溶体中的溶质分布

$$c_l(z) = c_z + (c_l - c_z)\exp(\frac{v}{D}\delta - \frac{v}{D}) \quad (6.11\text{-}3)$$

上式中，流体的对流效应由式中 δ 表现出来，亦即不同的自然对流的情况下 δ 的大小不同。由式（6.11-3）中可以很方便地求出固液界面处溶液中的溶质浓度。

$$c_l(0) = c_s + (c_l - c_s)\exp\frac{v}{D}\delta \quad (6.11\text{-}4)$$

从式（6.11-4）可以知道当 $v\to0$ 时，$c_l(0) = c_l$，此时溶质边界层消失了，为准静态生长过程，而当 $\delta\to\infty$ 时，为纯扩散机制。

J.J.Favier 用与伯顿等类似的方法，专门分析了 Bridgman 方法生长晶体的过程，存在对流时的杂质分布情况。与纯扩散机制 $\{\delta\gg Dl/v\}$ 和准静态 $\{\delta\ll(Dl/v)\}$ 机制不同的是，它可以对整个 $\Delta=\delta v/Dl$ 的范围内的行为进行预测，根据 Favier 的溶质边界层的模型分析了杂质沿轴向的分布情况。

根据这个模型，存在对流的情况下，开始生长阶段的溶质浓度作为生长长度的函数，给出下式：

$$\frac{c_s(x)}{c_0} = k(\Delta)\times[l - A_l(\Delta)\exp(-\beta_l vx/4Dl)] \quad (6.11\text{-}5)$$

其中，$A_l(\Delta) = \delta(l-k_0)\times[k_0+(l-k_0)]\exp(-\Delta)$ $\sinh^2\alpha_l\times\left[\beta_l\Delta\frac{1-2\sinh^2\alpha_l}{\Delta(1-2k)}\right]$

而 α_l 是以下方程的解：

$$2\alpha_l\cos\alpha_l - (1-2k_0)\Delta\sin\alpha_l = 0$$

如果 $(2k_0-1)\Delta/2 < -1$

则 $\beta = 1-(1-2k_0)^2\tanh^2\alpha_l$

Favier 给出了溶质浓度在之后的生长阶段中与距离的函数，这里的距离是指离开起始生长阶段的距离（χ^*）

$$\frac{c_s(x)}{c_0} = c_s(\chi^*) + \frac{k(\Delta)}{1-k(\Delta)}[1-c_s(x^*)]\times\left[(\frac{L-x}{L-x^*})^{k(\Delta)^{-1}}-1\right]$$

其中 $\Delta = v\delta/Dl$ 是伯顿参数，在这个模型中，δ 是纯扩散区域的长度，而熔体中距离固液界面 δ 以上的距离，认为混合是均匀的。熔体中的对流程度可以用 δ 值的大小来表征，δ 值越小说明熔体中对流程度越大，I.M.S.Sidawi 等专门针对 CsI（Tl）晶体的杂质分布做了较为深入的分析工作。他们得出的结论是熔体中的对流程度取决于熔体的径向温差，而径向温差的大小又与坩埚的直径有关。图 6.11-61 给出了他们在实验中得到的不同坩埚直径的溶质分布曲线。（直径分别为 0.5 cm、1.0 cm 和 2.0 cm）。这些曲线与 Favier 模型所预测的结果中不同的 Δ 值曲线相符合。如 Favier 所指出的，Δ 值较小时（0.5～1.0），分布曲线向上凹，在 Δ 值较大的情况下（2～4），分布曲线呈现出 S 形，而 Sidawi 等实验中获得 0.5 cm 直径的坩埚的 Tl 分布曲线，显示出呈 S 形的趋势，1 cm、2 cm 直径坩埚的晶体中的 Tl 分布曲线明显或向上凹的形状，说明其有较小的 Δ 值，也就是说有较大程度的对流，1 cm 的 Δ 值在 1 到 2 之间，2 cm 的 Δ 为 0.5。由此可见坩埚直径越大，熔体中的径向温差越大，造成熔体对流程度越强。

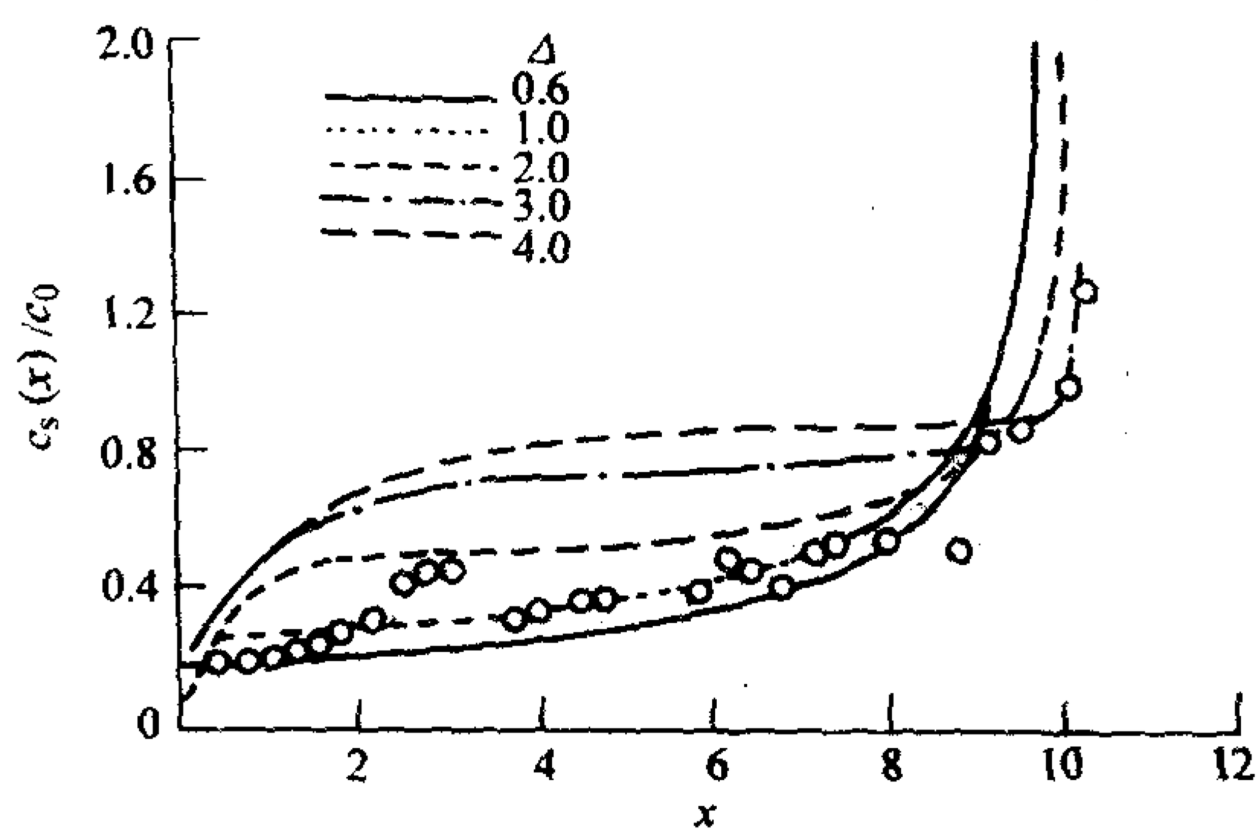
7.5　Tl 在大尺寸 CsI（Tl）晶体中分布与发光均匀性的关系

CsI（Tl）晶体发光均匀性主要取决于 Tl 在晶体中的分布，下降法生长晶体中，轴向方向 Tl 分布不均匀是普遍存在的，但是随着掺 Tl 量的不同，Tl 在晶体中的分布差异也会相应改变。从图 6.11-62 中可以明显看出，随着晶体中掺 Tl 量的增加，晶体发光的均匀性会得到相应的改善，这里只是说明在掺 Tl 量一定的范围内晶体中 Tl 的均匀性变化，另外晶体生长的工艺参数对 Tl 在晶体中的分布均匀性也有影响，特别是对于大尺寸的晶体，在晶体中 Tl 的分布不均匀性更加明显，因此对于大尺寸的晶体还要通过表面处理来弥补由 Tl 在晶体中分布不均而影响晶体发光均匀性的问题。

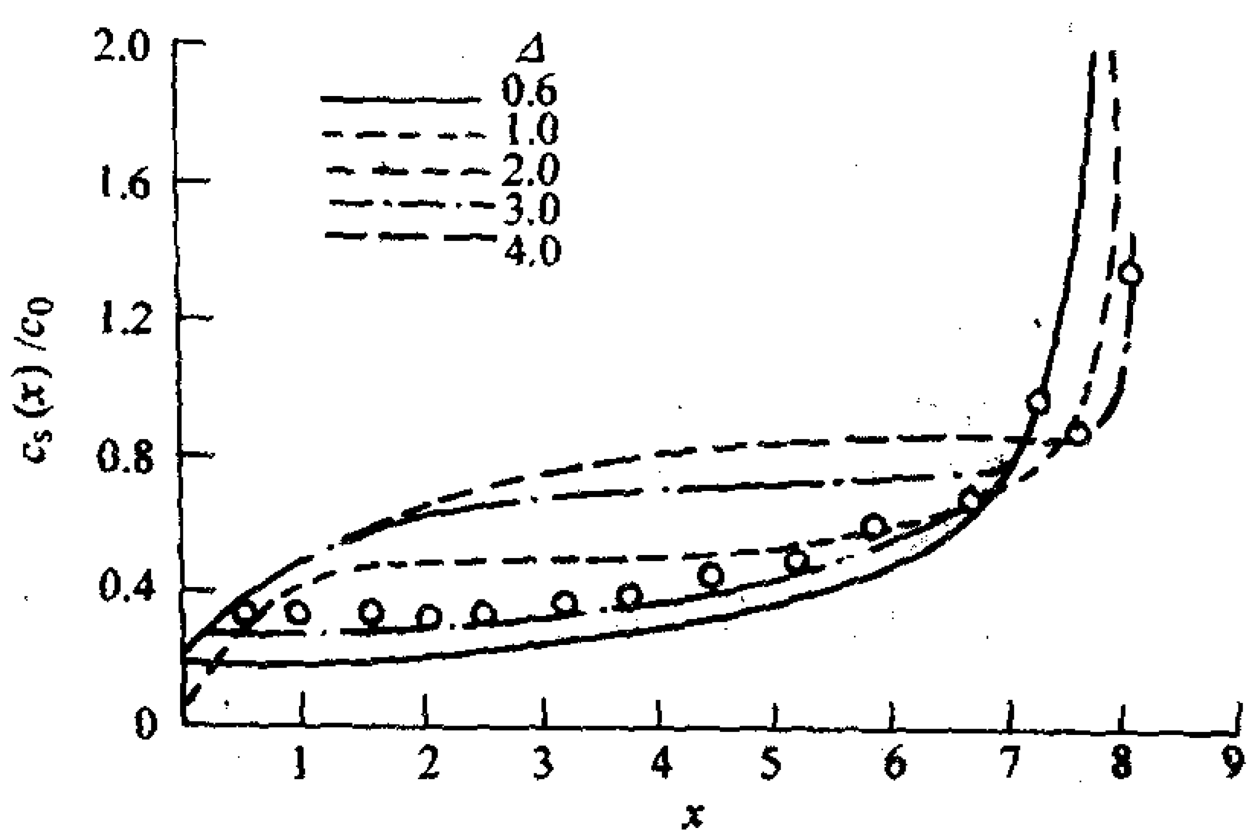
对大尺寸 CsI（Tl）晶体来讲，表面状况的好坏，在相当大的程度上影响了晶体光产额与均匀性的优劣。如何优化晶体的表面条件，使大尺寸 CsI（Tl）晶体达到理想的光产额与均匀性，是晶体测试过程中所急待解决的问题。

7.6　晶体表面抛光对 CsI（Tl）晶体光产额与均匀性的影响

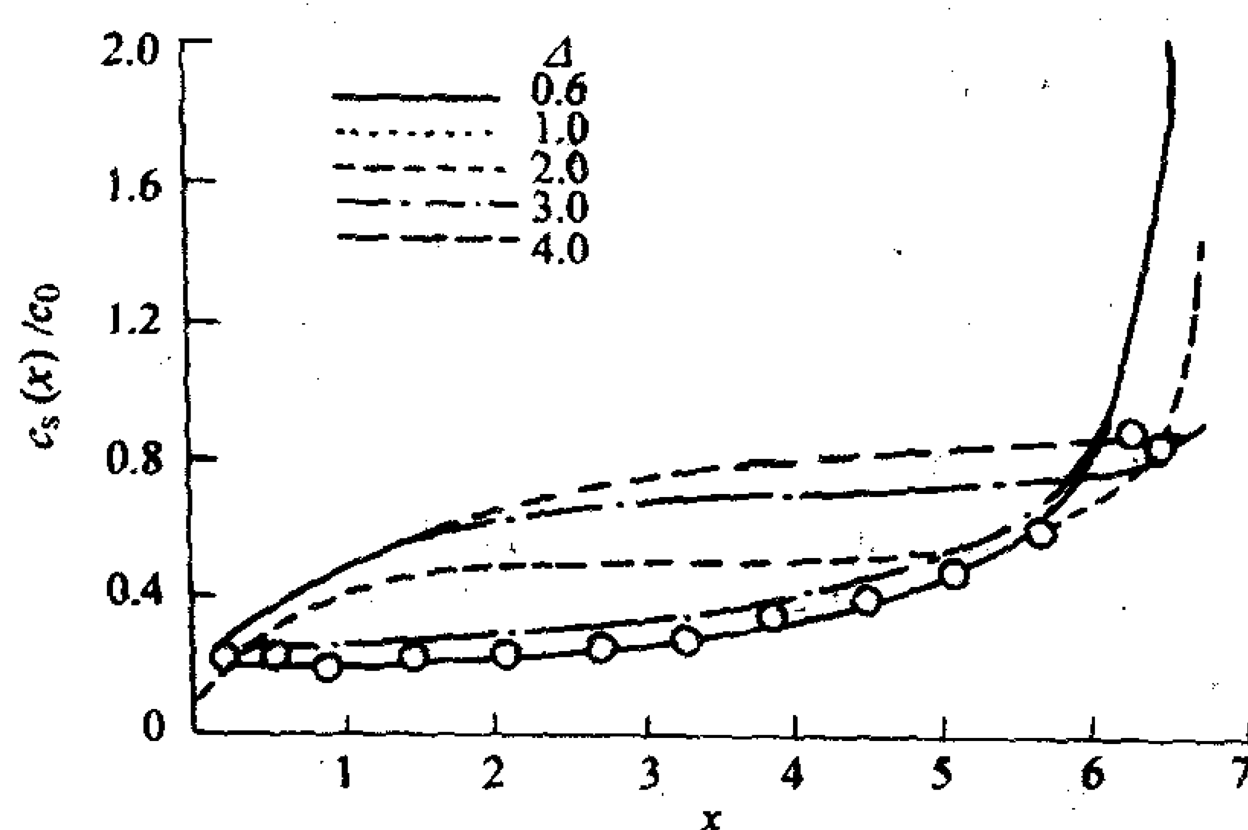
取一根加工到 5.52 cm×6.52 cm×300 cm 尺寸的晶体，四大面细磨，仅 5.52 cm² 和 6.52 cm² 的两个端面抛光，测量其光产额，结果发现其全能峰的分辨率很差，很难确定峰位。测试中，晶体仅包一层 Teflon，下列实验中的测试条件也保持不变。



(a) 0.5cm 直径坩埚



(b) 1.0cm 直径坩埚



(c) 2.0cm 直径坩埚

图 6.11-61 理论曲线与实验结果的比较

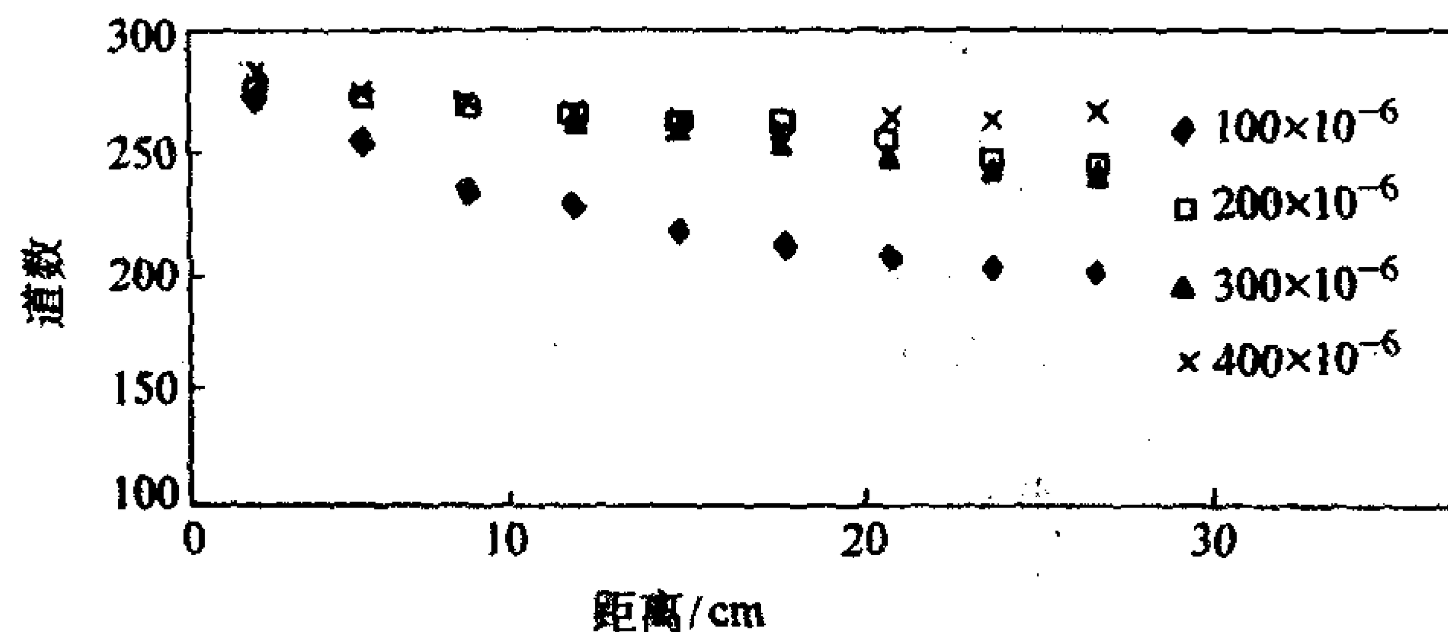


图 6.11-62 不同 Tl 含量晶体的均匀性曲线

对此晶体又进行了一对大面抛光和四个大面全部抛光的对比实验，图 6.11-63 为不同抛光条件下，测得的晶体的光产额与均匀性。

由图中可见，大尺寸晶体的表面抛光对提高光产额有重要作用。因为对于大尺寸晶体来说，晶体的发光在晶体内部的传输路径相当长，在晶体内部的反射次数也较多，晶体表面对发光的反射效率越高，光电倍增管的接收效率越高，而表面越光洁越能提高反射率，减少光损失。

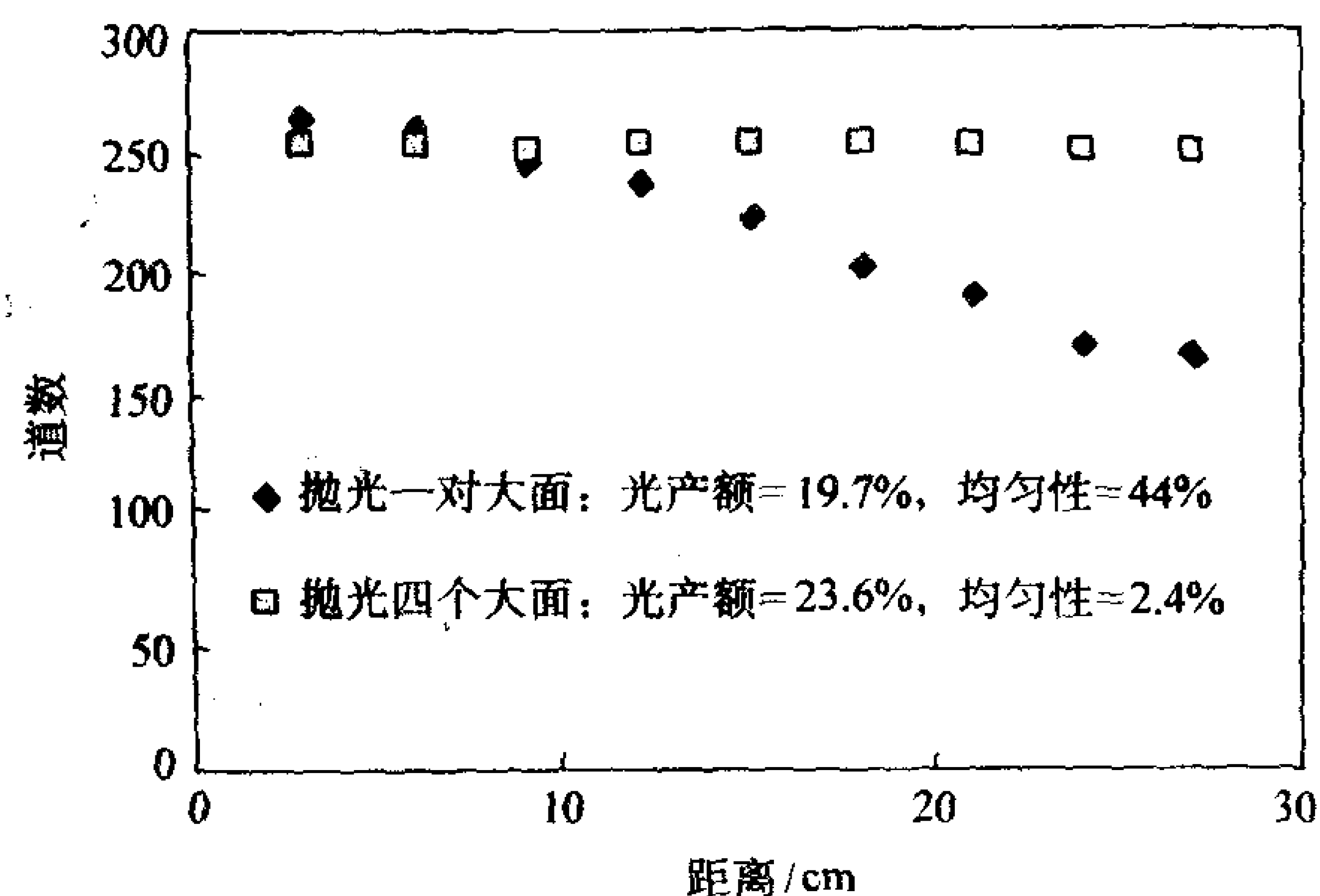


图 6.11-63 抛光对晶体光产额及均匀性的影响

由于 CsI（Tl）晶体比较容易潮解，在湿度较大的环境中，抛光了的表面很难保持较长的时间，图 6.11-64 为抛光后不同时间测量获得的数据。刚抛光完毕测得的结果较好，但晶体放置一段时间后，由于环境湿度较大，表面发蒙，显著影响了晶体的光产额。因此，干燥的环境对晶体的保存也是至关重要。

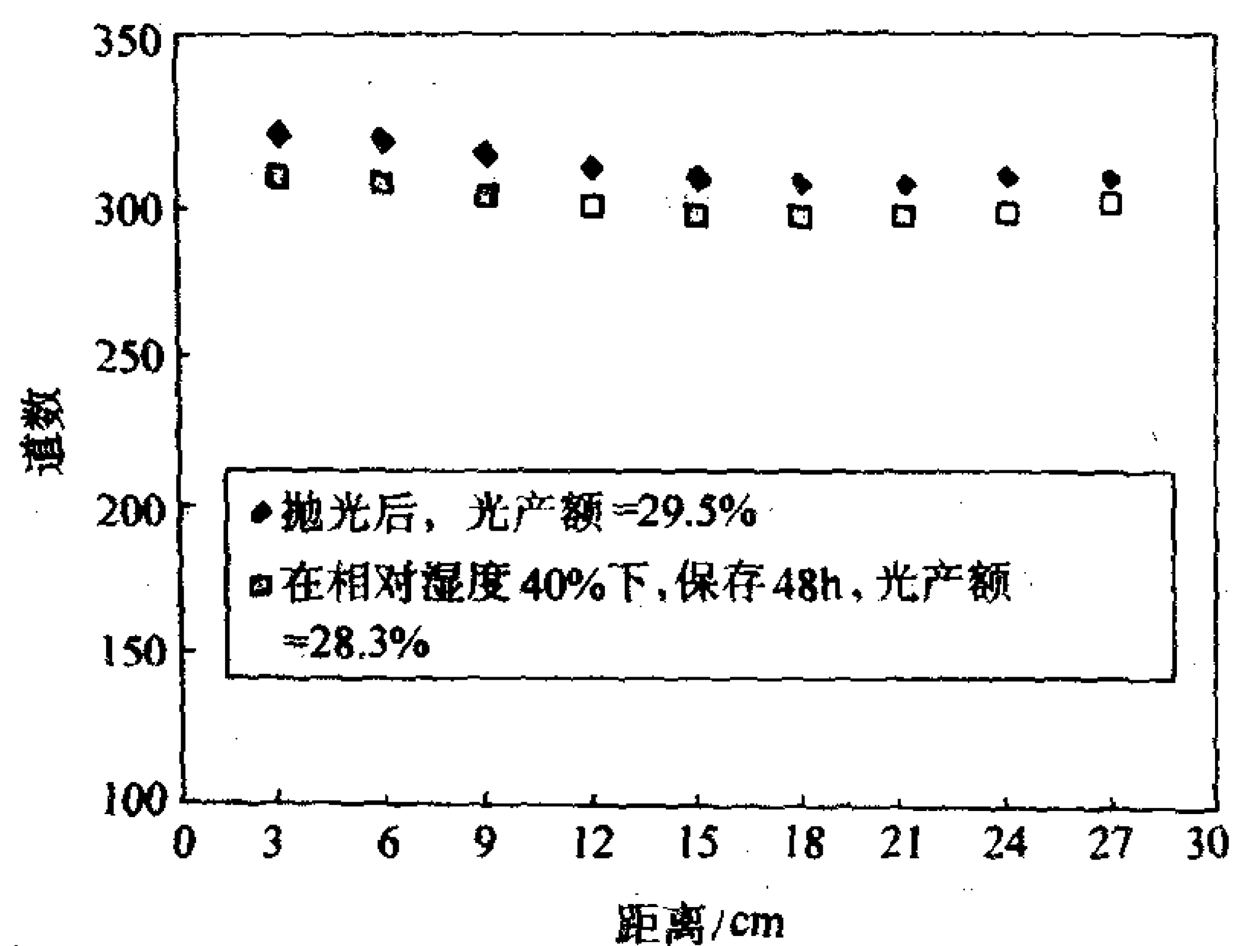


图 6.11-64 湿度对光产额的影响

对于一些光产额沿生长方向差异过大的晶体，通过几何形状的弥补仍不能达到令人满意的均匀性，可用金相砂纸将晶体的表面打毛，其效果能使晶体的光产额有一定的改变，见图 6.11-65 由于打毛的部位不同和生长方向的差别，对晶体光产额的提高和均匀性的调剂程度也会有所不同的。

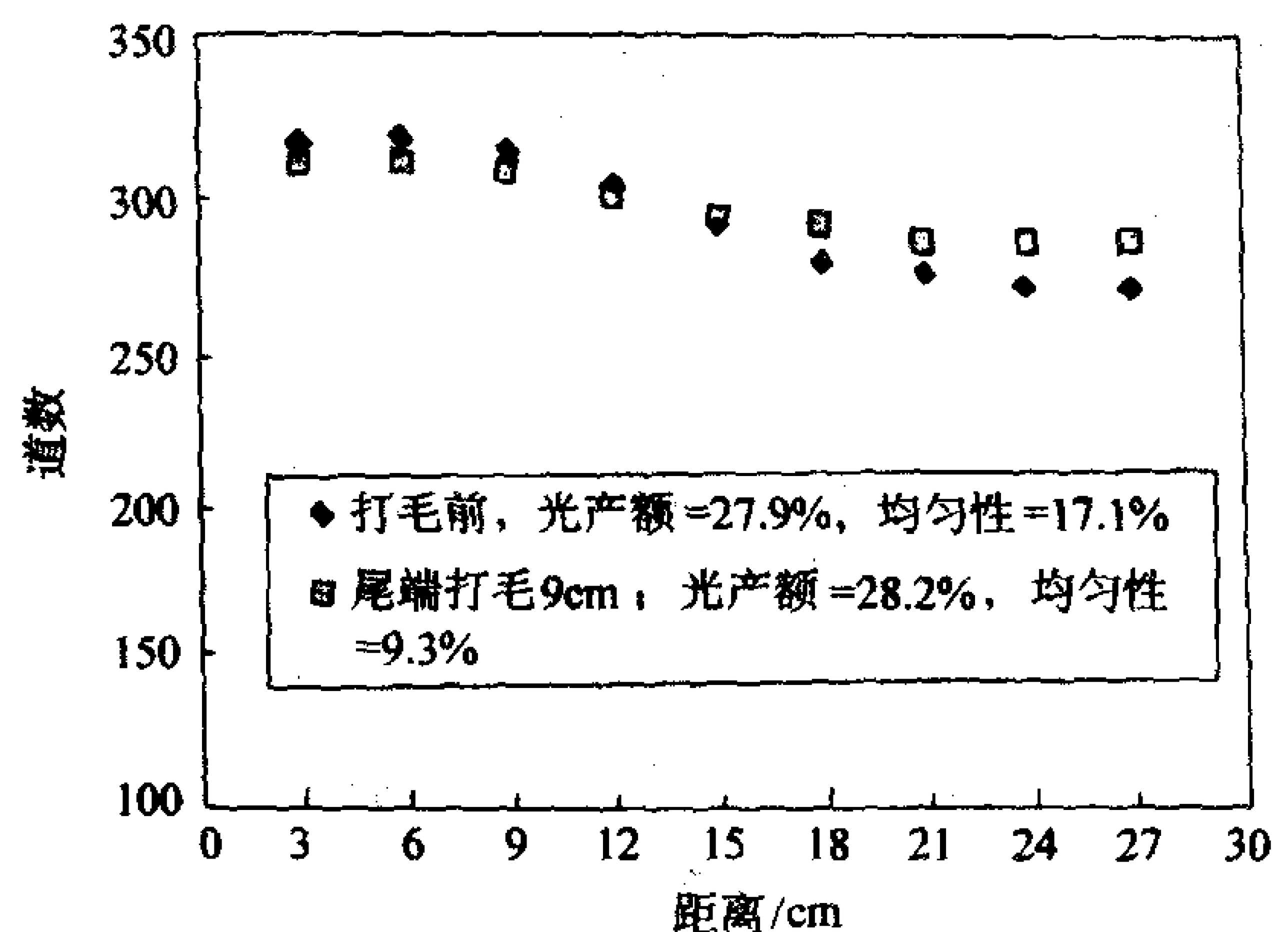


图 6.11-65 表面打毛对晶体光产额与均匀性的影响

7.7 晶体形状与表面处理对光产额均匀性影响

长方体与金字塔形状的晶体均匀性的测量结果见图

6.11-66。

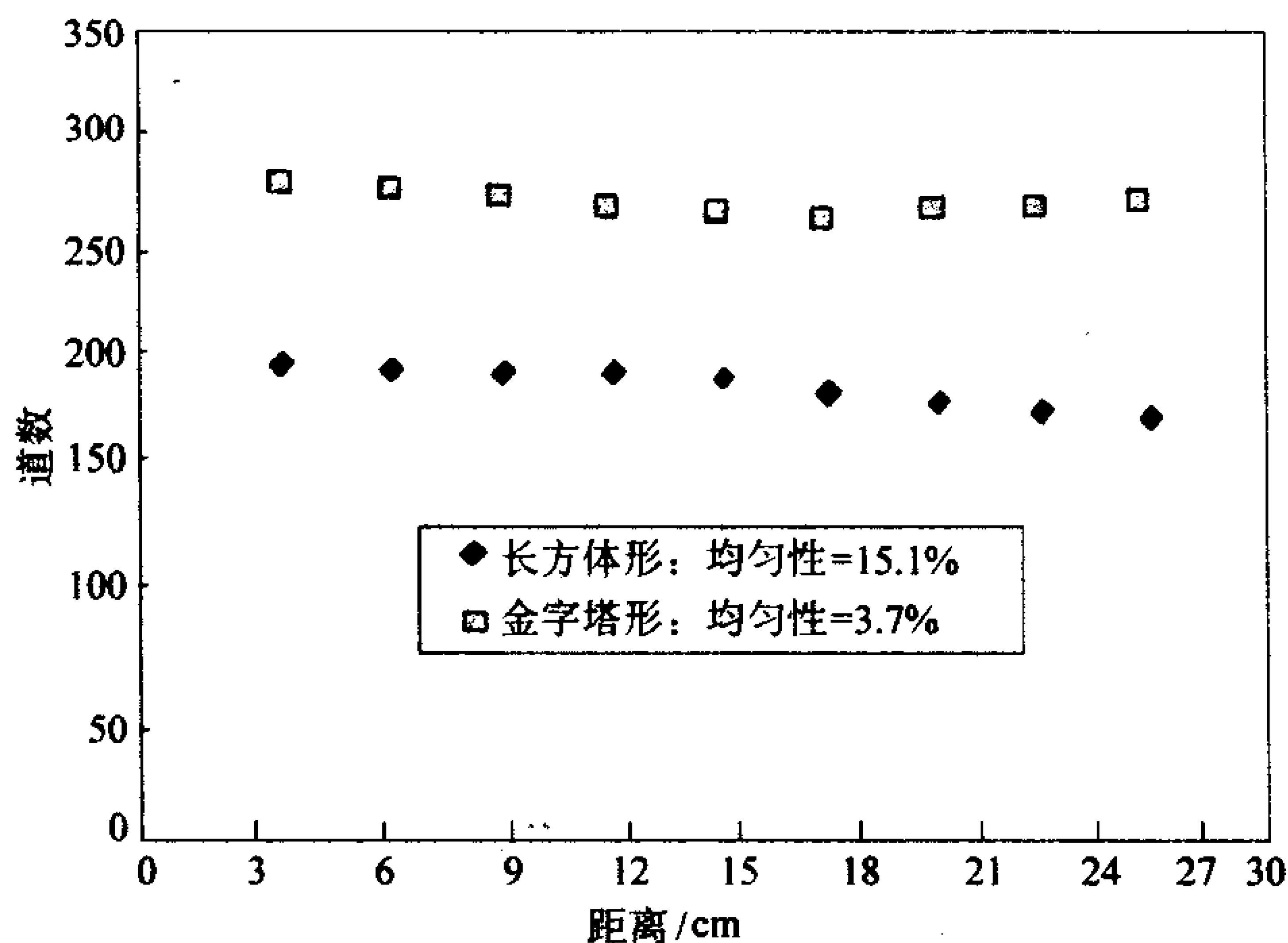


图 6.11-66　几何形状对晶体均匀性的影响

7.8　晶体的包装对光产额的影响

CsI（Tl）晶体都包一层 Teflon（200 μm），以利于比较。但实际上一层 Teflon 根本不可能完全反射 CsI（Tl）晶体的发光，实验证明，晶体的光产额对 Teflon 的包裹层数也有相当大的依赖关系。图 6.11-67 示出，CsI（Tl）晶体光产额与 Teflon 层数的关系，从图中可以看出当 Teflon 包了十层以上时，光产额才开始饱和，而一层与两层 Teflon 的差异，可造成光产额相差 20%以上，当然由于实际应用的需要，Teflon 的层数不能无限地增多，但这个实验结果表明，包装上的差异对晶体光产额的影响也是较大。

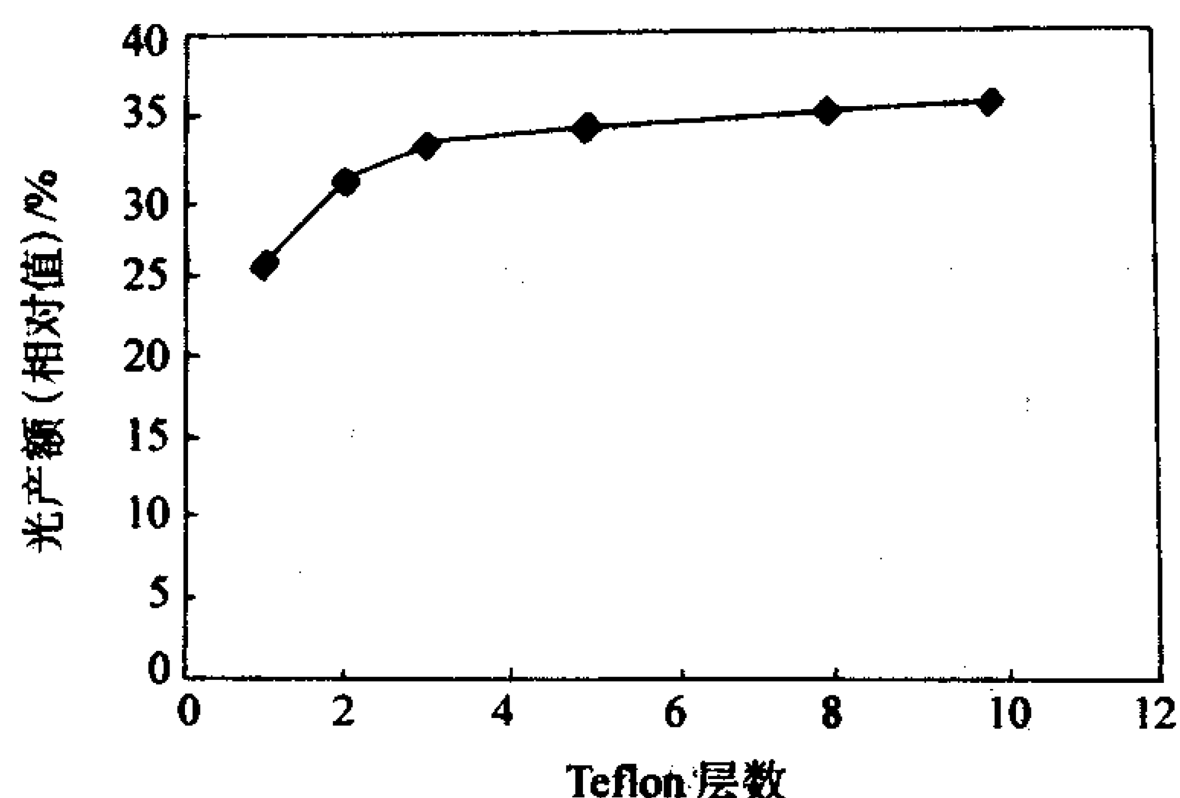


图 6.11-67　光产额与 Teflon 包装层数的关系

7.9　晶体表面条件优化对晶体闪烁性能的改善

通过对晶体表面进行仔细地抛光，小心地打毛、退火和包装可以使 CsI（Tl）晶体的光产额及均匀性得到些改善，6.11-68 为表面条件优化前后晶体的光产额及均匀性的比较。

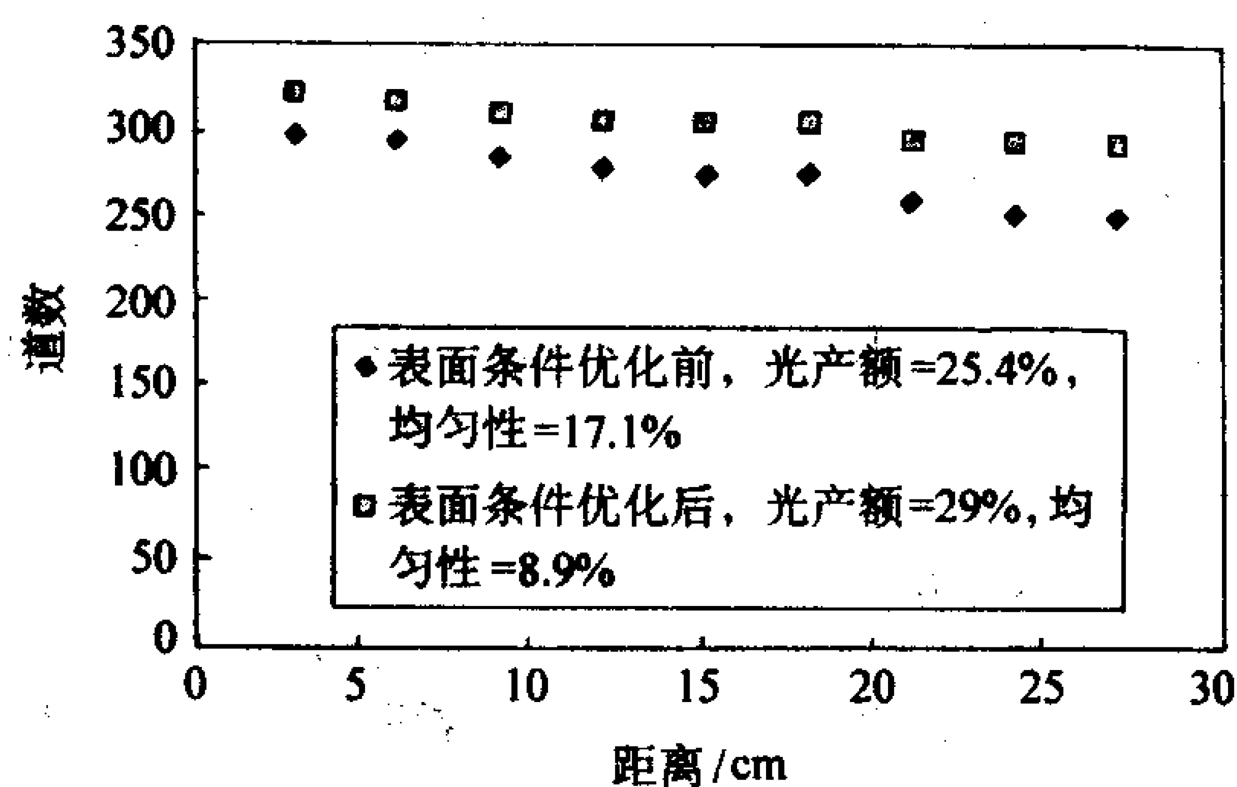


图 6.11-68　表面条件优化对晶体性能的影响

由图中可见，通过对晶体表面条件的优化可以使晶体的光产额提高 15%左右，而且能够显著改善晶体发光的均匀性。

7.10　CsI（Tl）晶体的热释光研究

对 CsI（Tl）晶体的辐照损伤的研究获得的数据表明当辐射剂量达到 $10^3 \sim 10^4$ rad 时，CsI（Tl）晶体损伤较为严重，人们普遍认为，Tl^+ 的存在，是 CsI（Tl）晶体对辐照较为敏感的主要原因。热释光是探测电子空穴心的灵敏方法，尽管它不能揭示陷阱的具体种类，但可以判断陷阱中的能级及其浓度。从中得到的信息将有助于了解辐照损伤的机制。晶体热释光见图 6.11-69。

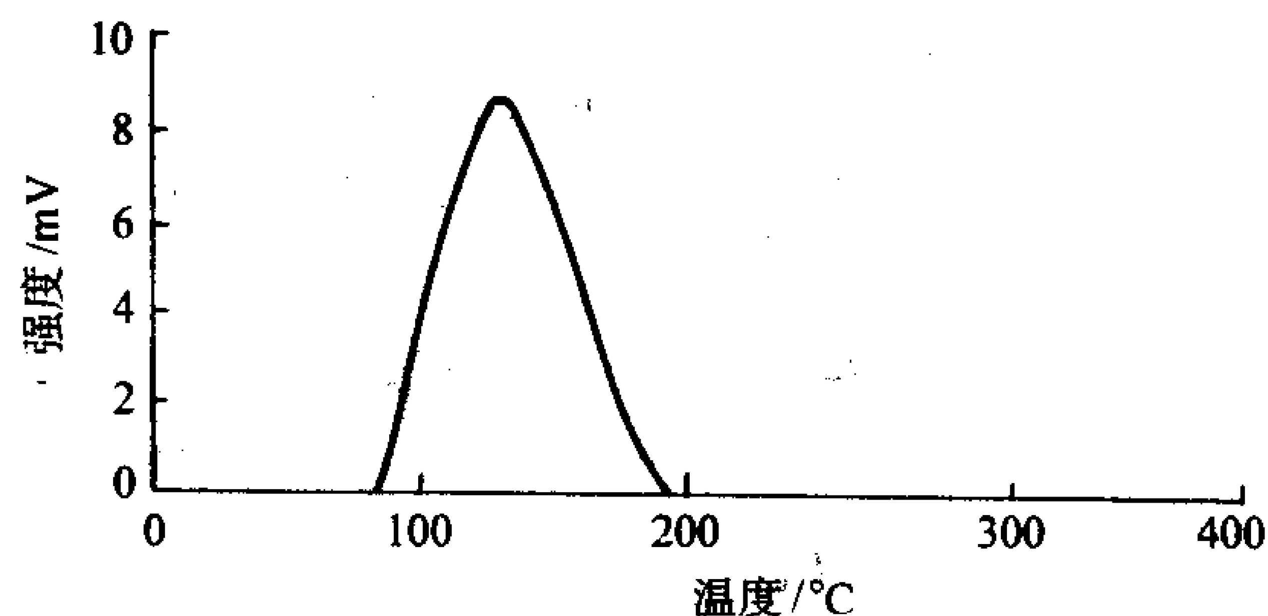


图 6.11-69　CsI（Tl）晶体的热释光曲线

对于电子陷阱较多的 CsI（Tl）晶体，可以通过制定合适的退火制度来提高 CsI（Tl）晶体的光产额，图 6.11-70 为退火前后 CsI（Tl）晶体的光产额变化曲线，退火制度为真空 200℃退火，保温 12 h，炉冷。

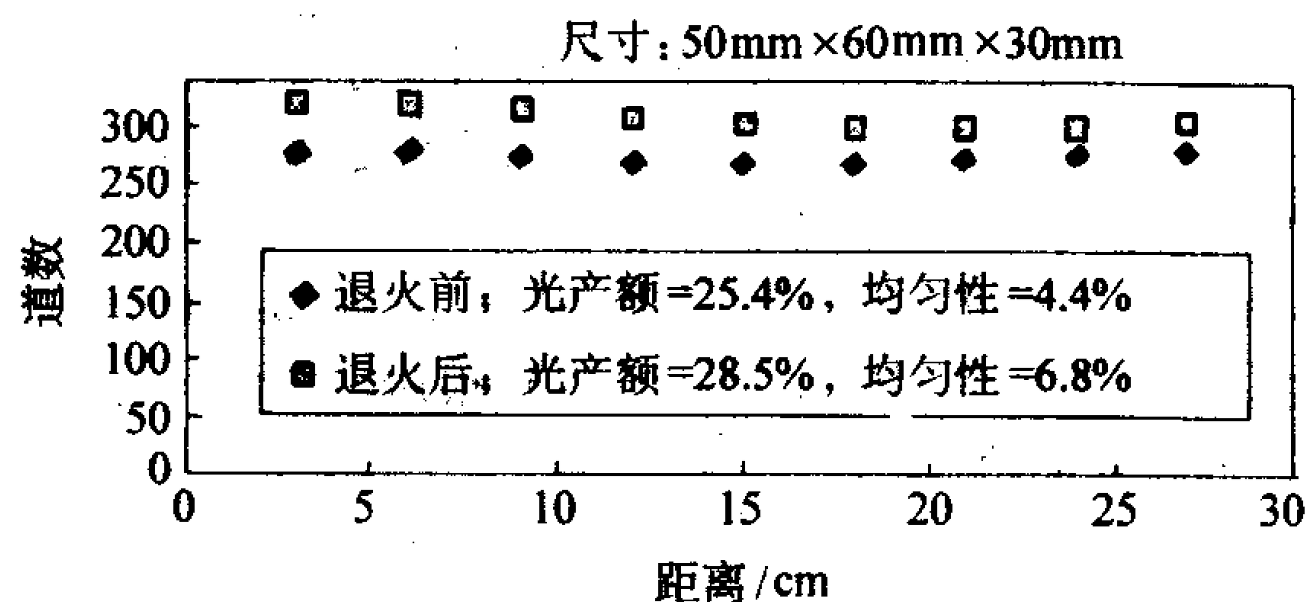


图 6.11-70　退火对晶体光产额及均匀性的影响

下降法生长 CsI（Tl）时要尽量避免一价铊离子的氧化问题，这样就可以长出优质的 CsI（Tl）晶体，另外还可以通过对晶体的表面处理，对晶体表面适当抛光，打毛，包装和退火等能够得到光产额高，均匀性好的优质闪烁晶体。

8　氟化铅晶体（PbF_2）

8.1　PbF_2 晶体结构与相变

PbF_2 有两种结构，一种为萤石结构，立方相（高温 β-相），一种为斜方相（低温 α 相）。Mahajan 等（1975）在利用多色 X 射线技术研究了晶体在高温和高压下的相变行为时发现 α-PbF_2 被加热到 312℃ 即开始出现 β-PbF_2，当加热到 412℃，α 相消失，全部变为 β 相。

（1）PbF_2 的发光性能

1）α-PbF_2 发光性能　S.E. Derenzo 在 1990 年首次使用能量为 22 keV 的同步辐射加速器产生的 X 射线激发 PbF_2 粉末晶体，第一次发现 α-PbF_2 在室温下不但有闪烁光，而且是快分量。尽管发光强度很弱（约为 BGO 的 0.1%），但却开辟了探索 PbF_2 发光性能的新途径。

俄罗斯固体物理研究所的科学家们在研究了低温下 PbF_2 的闪烁性能后认为 α-PbF_2 将优于 β-PbF_2，从而开始了 β-

PbF_2 α-PbF_2 的相变研究，然而，α-PbF_2 尽管在室温下可以存在，但由于 α 相的密度高于 β 相的密度，相变时伴随有巨大的体积收缩（±10%），很容易造成大量密集的微裂纹和机械应力，从而使晶体的透射率大大降低。为解决这个问题，他们设计了一种塑性形变工艺，在确保晶体透射率不变的同时诱发 α-PbF_2 的生长。经过这种改进，他们不仅获得了 α-PbF_2，而且在室温下观测到它的闪烁光。其光谱范围是 450 nm，衰减时间 < 20 ns，只是光产额不高，这可能与相变过程中的转化率太低（< 1%）有关。与此同时，他们还对立方相和斜方相 PbF_2 单晶的光谱特征做了对比。由表 6.11-15 发现 α-PbF_2 的发光特征明显不同于 β-PbF_2，而且从 $PbBr_2$ 到 PbF_2，Stokes 位移逐渐增加，从而把 α-PbF_2 在室温下的发光机理归结于其中的本征结构缺陷所产生的局部发光中心所致，如点缺陷（Pb 空位，Pb 和 F 的双空位及间隙 Pb 离子）、位错或大量电子空穴对。也可能与某些发光中心的共振激发（resonance excitation）有关。

表 6.11-15　卤化铅的光谱参数

卤化铅	E_{ex}/eV	UV 发射/eV		BL 发射/eV	
		E_{max}	$E_{ex}-E_{max}$	E_{max}	$E_{ex}-E_{max}$
$PbBr_2$	4.0	3.3	0.7	2.75	1.25
$PbCl_2$	4.7	3.75	0.95	2.8	1.9
α-PbF_2	5.8	4.4	1.4	2.2	3.6
β-PbF_2	5.8	4.0	1.8	3.2	2.6

然而在 1993 年，美国 Fermi 国家加速器实验室的 D.F.Anderson 等对 α-PbF_2 的发光性能进行了测试，却没有发现 α-PbF_2 的闪烁效应。他们所用的样品是由美国工业材料技术公司提供的，是在 2 katm 的压力和 540℃的温度下通过立方斜方转变而得到的转化率达 99%以上的 α-PbF_2，从这些材料中所测量到的光输出较弱，以致很难区分它究竟是闪烁光或 Cherenkov 光。

2）β-PbF_2 低温的发光性能　对 β-PbF_2 发光性能的研究是从 20 世纪 70 年代开始的，在 4.2 K 液氦温度下激光能量为 5.69 eV，其发射能量为 3.98 eV 的紫外光，在 20～30 K 时，便迅速猝灭。N.Martin 发现 β-PbF_2 有三个发光带：2.85 nm、303 nm 和 525 nm。当温度升到 24 K 时这三个发光带的强度和衰减时间同步减少，至室温的条件下则没有闪烁光。

(2) 掺质 PbF_2 的发光性能

寻找 PbF_2 发光性能的另外一条途径是采用掺杂法。美国 Optovac 公司和中科院上海硅酸盐研究所的科学家们分别在 β-PbF_2 中掺入稀土元素 Sm、Ce、Tm、Er、Ho、Nd、Yb 和过渡元素 Co、Cr、Cu 等，以期获得较好的发光效果。测试结果表明，无论用何种辐射源激发，均没有探测到强度高于 Cherenkov 光的闪烁信号。后来又把掺有上述元素的 β-PbF_2 晶体转变成 α-PbF_2，但仍然没有探测到来自电离辐射的闪烁光。近年来，用氟化程度达 99.99% 的 α-PbF_2 粉末做原料，以稀土元素 Gd 为激活剂，利用下降法生长出了掺质立方 PbF_2 晶体。在其 X 光荧光光谱图中，发现两个强度较大、波长分别为 312 nm 和 277 nm 的发光峰，它们与 PbF_2 的基质晶格没有直接的关系，而是分别起源于 Gd^{3+} 的 $^6P_J{}^8S$ 和 $^6I_J{}^8S$ 跃迁。经美国 Brookhaven 国家实验室用 ^{137}Cs 作激发源进行测试，获得了光产额为 6 p.e./MeV 的闪烁光，这比 PbF_2 的 Cherenkov 光高出 6 倍多，而且是快分量。这是到目前为止所获得的唯一一个在室温下具有闪烁性的 β-PbF_2 晶体，它标志着对 PbF_2 晶体发光性能的研究遇到一个新的转机。

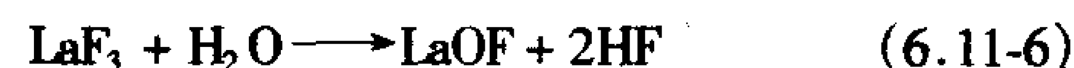
(3) PbF_2 的辐照损伤

Woody 等分别用 ^{60}Co 的 γ 射线、强子、中子等对 PbF_2 晶体进行不同剂量的照射，发现当辐照剂量低于 30 krad 时，晶体的辐照损伤非常轻微，只有当辐照剂量高达 1 Mrad 时，才会造成比较严重的损伤，它的辐照硬度至少比铅玻璃高 500 倍，据研究，对 PbF_2 的辐照损伤除了可以通过掺入少量添加剂来增强其辐照硬度外，还可以采用退火或光漂白的方法使辐照损伤得到相当程度的恢复，其中光照法的恢复效果要比退火法好。用 365 nm 的紫外光对辐照剂量高达 3×10^5 rad 的 PbF_2 晶体照射 10 min，样品的透射率不仅能够完全恢复，甚至能超出辐照前的透射率。而退火法则容易使晶体中产生一些不利于透光性的变化，使恢复效果变差。总的说来，影响 PbF_2 辐照硬度的因素主要有两个：一是原料的纯度，二是晶体中缺陷。如果能减少晶体中的杂质浓度和缺陷浓度，PbF_2 晶体的辐照硬度还有可能得到进一步的提高。

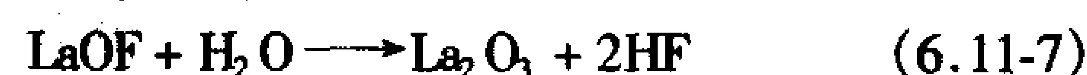
8.2　氟化物晶体生长概述

(1) 一般氟化物晶体的生长

在生长氟化物晶体时，普遍面临一个十分重要而又难以根本解决的问题，即如何防止或克服原料及晶体在生长过程中遭受氧化污染。所谓氧化污染，是指存在于原料或生长气氛中的水分，氧气或氧化物杂质在高温下与氟化物反应生成氧化物，氟氧化物或氢氧化物。例如，水与氟化物可发生下述水解反应：



$$LaF_3 + H_2O \longrightarrow LaOF + 2HF \qquad (6.11\text{-}6)$$



$$LaOF + H_2O \longrightarrow La_2O_3 + 2HF \qquad (6.11\text{-}7)$$

1）真空法　传统上生长氟化物晶体的方法都是采用真空法，即通过对生长系统连续不断地抽真空来制造一个无氧环境，从而消除氧对晶体的污染。例如，LiF、MgF_2，SrF_2 等。用以制造透镜、棱镜等红外窗口材料的氟化物晶体通常都是在真空条件下用石墨坩埚下降法生长出来的。在真空法生长工艺中，真空度的高低对原料的水解与否影响很大。通常在烘料和升温过程中，真空度应保持在 10^{-3}～10^{-4} torr，而在晶体生长过程中，为防止原料水解，真空度应不低于 10^{-5} torr。

2）气体保护法　在真空法生长过程中，若真空度过高，原料在高温下组分挥发强烈。这不仅破坏了原料中各组分之间的化学计量比，诱发晶体缺陷，降低材料性能，而且排放到大气中的有害组分还容易污染环境，危害动植物的生长和发育。于是，在生长 LaF_3 晶体时把少量的 He 气和 HF 气体密封在坩埚中，从而大大改善了晶体质量。在纯 He 气氛下先把石墨坩埚的温度升到高于材料熔点 50℃的温度，再通入 HF 气体，在整个生长过程中，HF 气体的流量维持在 0.3 mol/h，从而生长出了无氧化物散射颗粒的透明 LaF_3，CeF_3，PrF_3 晶体。在这里，惰性气体作用是防止原料组分在高温下的强烈挥发，HF 的作用是抑制水解反应的进行和防止氧化物的生成。但由于 HF 气体具有强烈的腐蚀作用，特别是在上千度的高温下，对生长设备带来了严重的危害。其次，由于 HF 的腐蚀，又会产生新的污染杂质。所以，T.B.Reed 等在用直立梯度熔融法和自密封石墨坩埚生长掺 Ni 氟化镁（MgF_2）时，没有使用 HF 气体，而是先对炉膛抽真空至 0.1 torr，然后再通入 Ar 气，尽管如此，如果充入的惰性气体纯度不够高，也会构成新的污染源。所以必须对充入的惰性气体进行纯化。Garton 则是采用在 －78℃的温度下让 Ar 气通过分子筛并在 800℃时通过钛金属海绵的办法来实现对 Ar 气的纯化。质谱分析表明，用该法处理过的 Ar 气中氧和水杂质的含量低于 1 mg/m³，若这些杂质在生长舱中超过 20 mg/m³，则会对晶体的光学质量产生十分有

害的影响。

3）反应气氛处理法（RAP）　RAP 法（Reactive Atmosphere Processing）是 20 世纪 70 年代用于生长金属卤化物单晶的新技术，由于存在于碱卤化物晶体中的含氧阴离子和分子基团是造成晶体在红外波段产生光吸收的主要原因，如何消除这些分子基团就成了提高晶体性能的关键。RAP 法就是以除氧为目的，利用 RAP 剂在高温下分解出的自由基卤原子与含氧阴离子反应，把氧化物杂质转化成挥发性化合物后随载气排出。由此可见，RAP 法必须要求有 RAP 反应剂和 RAP 载气两种物质。选择 RAP 反应剂的原则是：

① 能在给定的反应温度下分解出足够数量的自由基卤原子，使反应气体具有充分的活性；

② 不发生析碳反应；

③ 不引进对原料有害的杂质。

例如，在 KCl 晶体的制备中，国际上的普遍采用 CCl_4 作为反应剂，来消除其中的 KOH 杂质，其反应过程为：


$$CCl_4 + KOH \longrightarrow KCl + CO_2\uparrow + HCl\uparrow$$

在生长 CaF_2 晶体时，常采用 CF_4 作为 RAP 剂，来消除其中的 CaO 杂质，反应过程为：


$$CF_4 + CaO \longrightarrow CaF_2 + CO_2\uparrow$$

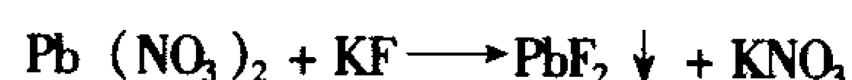
对于某个具体的生长系统来讲，要选择一个合适的 RAP 反应剂则不是一件很容易的事情，它需要通过大量的实验来摸索，有时甚至需要几种试剂联合使用。例如，对 KBr 晶体，长期以来一直未找到比较满意的 RAP 剂。徐玉恒等曾采用 CH_2Br_2 与少量 CCl_4 的混合物作为 RAP 剂，在 780℃对 KBr 熔体进行 RAP 处理，比较有效地除去了熔体中的含氧阴离子杂质，一般说来，在碱卤化物晶体的制备中，往往以 CCl_4 作为 RAP 反应剂，而在碱土氟化物晶体的制备中，可以用作为 RAP 反应剂的物质有：CF_4，SF_6 和 BF_3。此外，HF 也是一种反应剂，它与 CF_4 在性能上的区别在于，前者能迅速起到消除熔体水解条件的作用，但并不与 H_2O 起反应；而后者则不但能与熔体起反应，而且可以在上千度的高温下把 H_2O 转变成 HF。

通常，能用作 RAP 载气的气体主要是 He 气和 Ar 气。由于 He 气的价格比 Ar 气高，所以一般都采用 Ar 气为载气。尽管 He 气和 Ar 气都是惰性气体，但其中时常含有 CO_2、O_2、N_2、H_2O 等活性气体杂质，若这类气体杂质进入反应系统，则很容易生成 HCO_3^-、ClO_3^-、NO_2^-、NO_3^- 等多元分子或离子，从而影响到晶体质量。因此，在使用前必须对普通的惰性气体进行纯化。

实验表明，无论是用坩埚下降法、引上法或熔铸法，采用 RAP 生长的碱卤化物和碱土氟化物对光的吸收系数都大大降低。KCl 晶体在 10.6 μm（CO_2 激光波长）处的吸收系数几乎达到了它的本征值。这说明 RAP 工艺对驱除碱卤化物和碱土氟化物晶体中的氧杂质是比较有效的。

8.3　PbF_2 晶体的生长

生长 PbF_2 原料，PbF_2 可以作为其他氟化物中氧化物杂质的脱氧剂，因为 PbF_2 是一种较强的还原剂。通常，PbF_2 化学试剂的制备是采用溶液法，即利用易溶解于水的含铅盐（如硝酸铅）与金属氟化物之间的复合反应生成氟化铅沉淀和硝酸盐：


$$Pb(NO_3)_2 + KF \longrightarrow PbF_2\downarrow + KNO_3$$

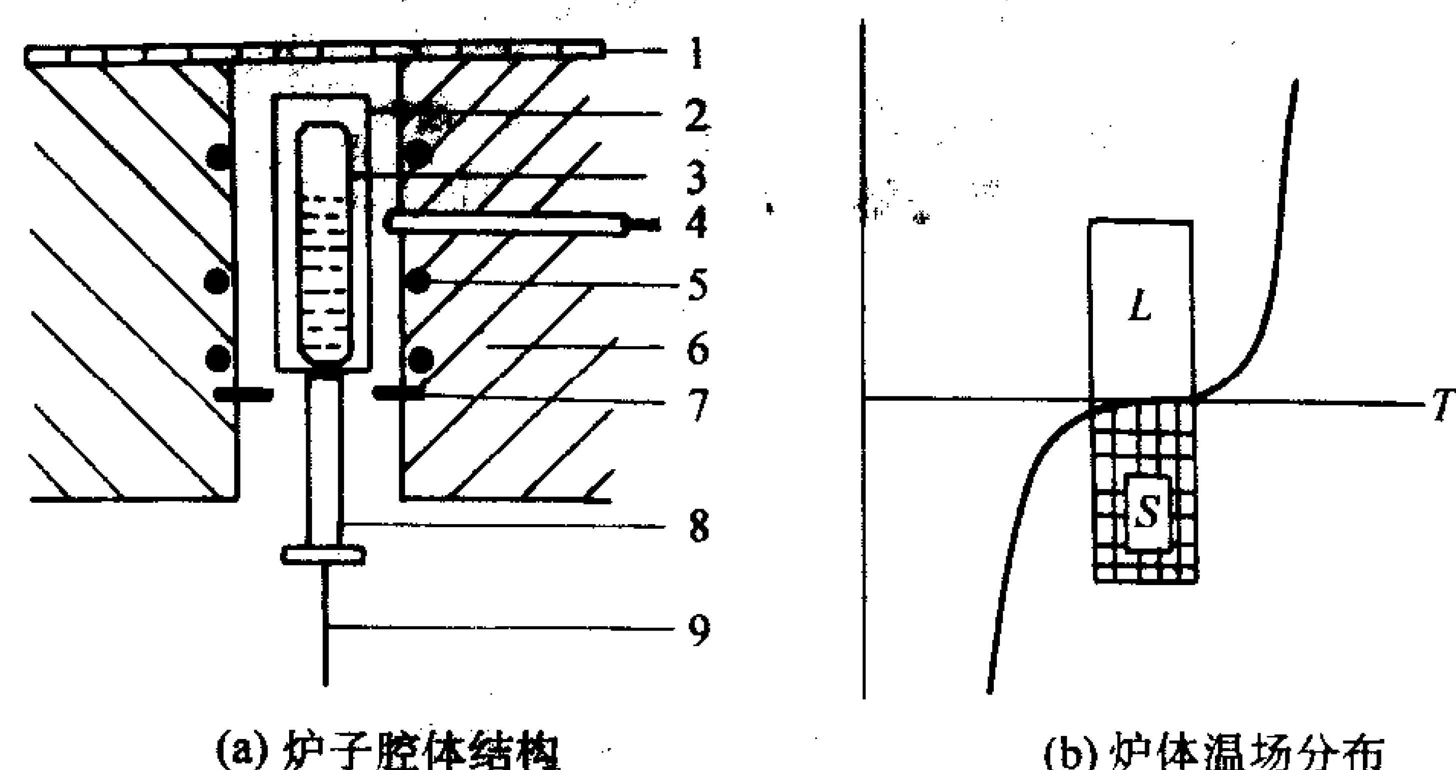
由于 KNO_3 易溶于水，通过过滤可获得 PbF_2 白色沉淀，在制备过程中，溶液的 pH 值和 Pb/F 活度比是控制结晶速度、颗粒尺寸和形态的关键，用此法合成的 PbF_2 都是斜方氟化铅，最大尺寸不超过 20 μm。

以前在研究立方氟化铅晶体的离子导电性时所使用的氟化铅晶体则是以斜方氟化铅粉末为原料，把它们与氮气或氩气一道密封在金或铂容器中，在电阻炉中加热到高于立方氟化铅熔点的温度并保温一定的时间，然后冷却至室温，用这种方法虽然可得到立方氟化铅晶体，但晶体的最大尺寸一般不超过 10 mm。

目前，国际上能生长大尺寸立方氟化铅晶体的机构只有美国的 OPTOVAC 公司，但其生长方法还一直未公开报道。90 年代初，美国 Brookhaven 国家实验室（BNL）曾与 OPTOVAC 公司合作，开发大尺寸、高质量、能满足电磁量能器要求的立方氟化铅晶体。

（1）坩埚下降法生长 PbF_2 晶体

1）生长装置　生长装置包括三个部分：结晶炉，引下系统和控温系统。结晶炉的腔体被分为上炉腔和下炉腔两个区域，中间被一个仅能通过坩埚的隔热板分开，上炉腔内安装有硅碳棒加热体，区内温度高于原料的熔点，原料在该区域内被熔化成均匀的熔体，称高温区。下炉腔内一般不设加热体，只有保温材料，该区域的温度低于晶体的熔点，称低温区。位于高温区和低温区之间的分界面是熔体的结晶区，其位置由隔热板来确定，隔热板通常由耐火材料制成。由于从熔体中生长晶体时，结晶过程的推动力是依靠纵向温度梯度造成的局部熔体过冷来实现的。因此，通过改变隔热板的厚度，形状和它与坩埚的相对位置可以调节温度梯度的大小，进而改变晶体的生长速度和晶体质量。



(a) 炉子腔体结构　　(b) 炉体温场分布

图 6.11-71　a、b 坩埚下降法生长晶体示意图

1—顶盖；2—陶瓷引下管；3—铂坩埚；4—炉温热电偶；5—加热棒；6—保温砖；7—隔热板；8—坩埚基座；9—引下系统

L—高温区；S—低温区

引下系统有一个微型马达和若干组具有不同齿数和直径的齿轮所组成。通过改变主动轮与被动轮之间的齿数比可以有效地调节引下速度。设计出生长氟化铅晶体的升温，保温和降温制度，输入程序控制调节器，整个操作即可自动进行。

2）生长工艺　生长氟化物晶体的关键是驱除和防止原料及生长系统内的含氧杂质对晶体的氧化污染。为解决这一问题，前人曾设计了真空法、气体保护法和 RAP 法。由于真空法和气体保护法设备投资大、操作繁琐、维修任务重，不利于大规模工业化生产；RAP 又需要高纯度的载气和复杂的气体导入、导出系统，生产成本较高。尽管如此，关于氟化铅晶体的生长，至今尚未看到任何公开的报道。

8.4　PbF_2 晶体缺陷

实验研究表明，影响氟化铅晶体透光性能的主要因素是存在于晶体中的各种缺陷，这些缺陷的形成又与一定的生长工艺有关。

缺陷的形态与分布特征如下：

平行其生长方向和垂直其生长方向上切取厚度为0.03 mm的薄片，用透明胶（环氧树脂）固定在载玻片上，磨平、抛光后，在偏光显微镜对氟化铅光薄片进行观察，晶体中缺陷具有一定几何形状和结晶方位。

1）针状缺陷　这类包裹体宏观上成一丝丝的针状具有一定结晶方位在晶体中分布，延伸方向与晶体的生长方向呈锐角相交。用X射线定向仪测得其方向主要为［111］和［110］，相互交织成网格状。在单偏光镜下是无色透明的，在正交偏光镜下，其中包裹体显示一级灰白干涉色，与全消光的立方氟化铅晶体呈现出明显的反差，所形成的网格也就特别清晰图6.11-72。载物台旋转一周，有四次明暗交替现象。在扫描电镜下可以看出，这些针状缺陷中包裹体为一系列粒径为10～50 μm，结晶程度较低，形似圆形、椭圆形或其他不规则形的小包裹体沿一维方向排列成直线（图6.11-73）。在局部区域，尚可看到这些小包裹体呈曲线排列的现象。这类包裹体在晶体中的含量最高，尤其是在晶体生长的后期阶段，而在生长初期，其含量相对较低，甚至不出现。

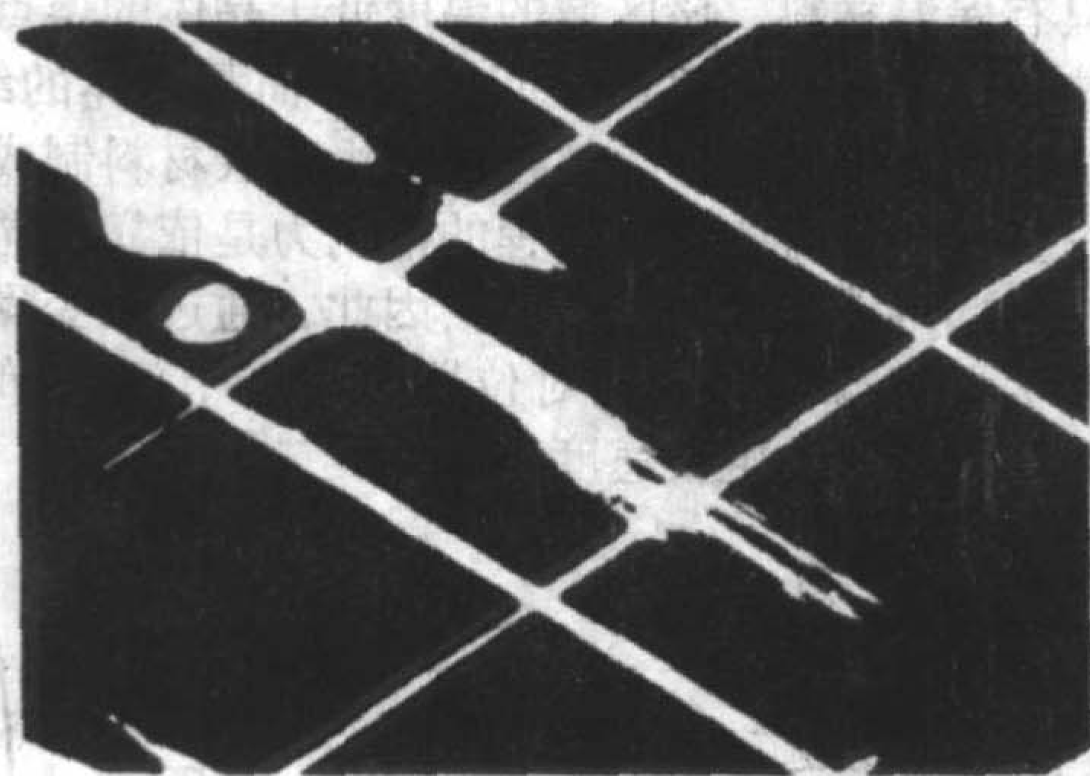


图6.11-72　氟化铅晶体中的针状缺陷（正交偏光，12.5×8）

2）板状缺陷　其形状非常规则，近似于一个平行四边形，与氟化铅基本的界限清晰分明，图6.11-74。在偏光镜下显示有多色性（蓝紫色～无色）。正交偏光镜下为一级灰白干涉色。这些平行四边形包裹体经常沿一定的结晶学方位聚合成一个大的平行四边形集合体（图6.11-74a、d），或者相互间错开一定的角度沿一定的方向排列成雁列状（图6.11-74a，b，c）。板状包裹体在氟化铅晶体中的数量虽然不及针状包裹体多，但个体大、形状规则、结晶程度高，对氟化铅晶体的性质有较大的影响。

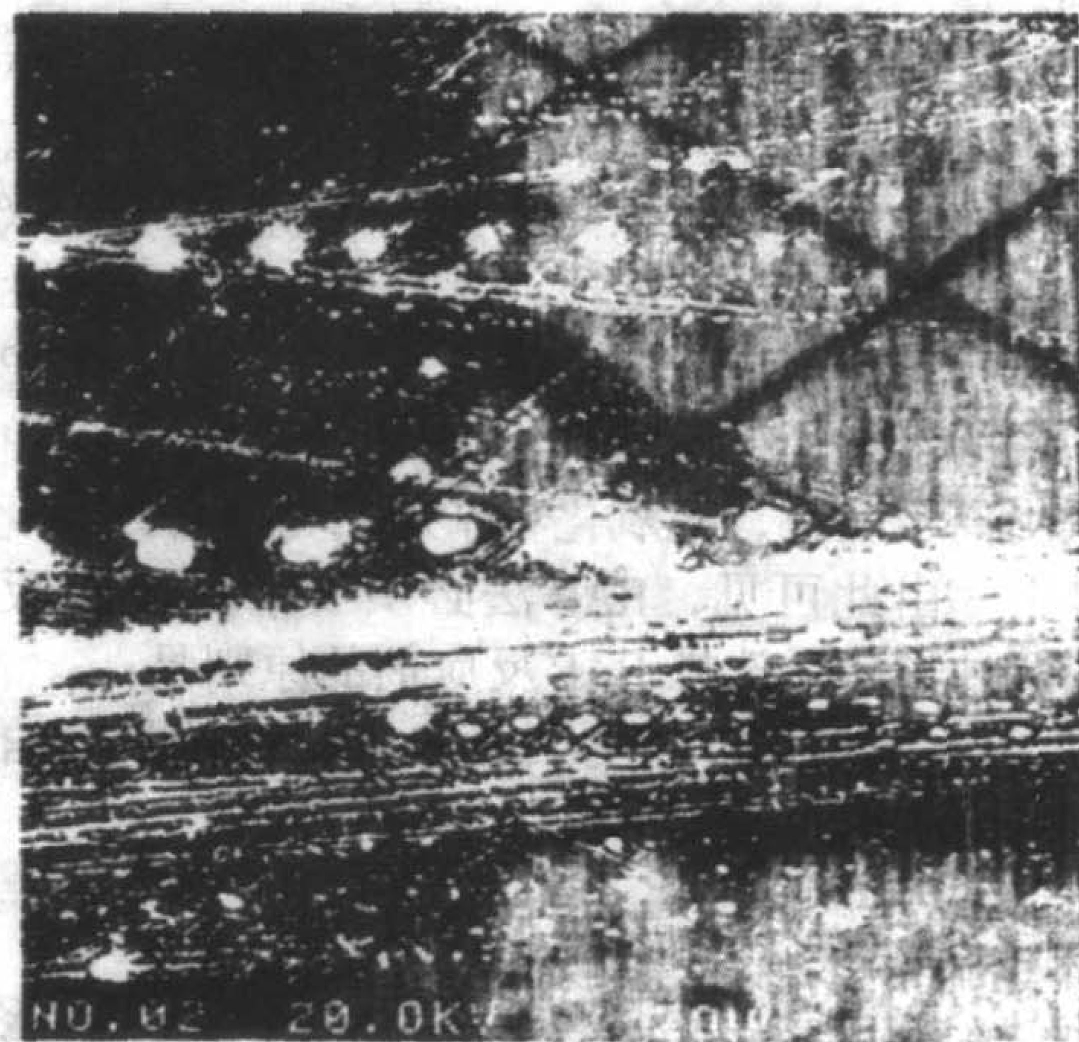
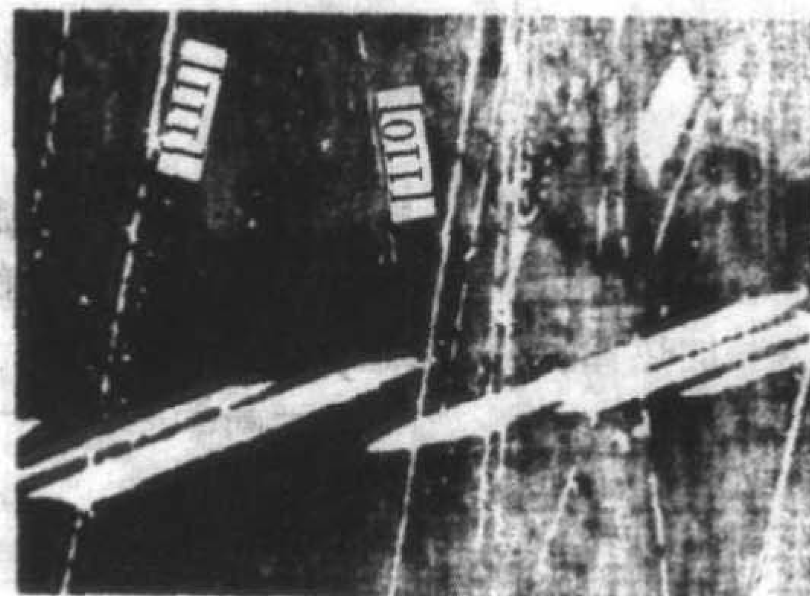


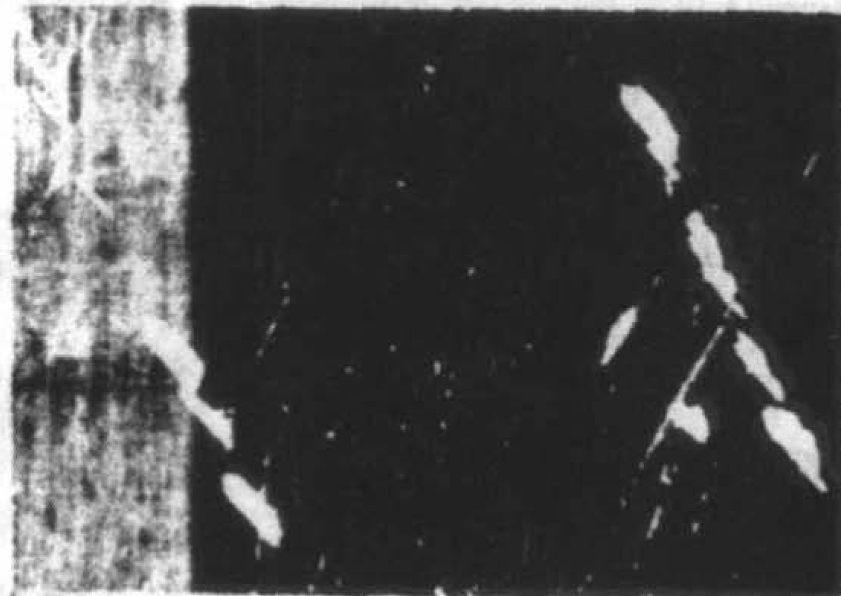
图6.11-73　针状缺陷的扫描电镜（SEM）照片

3）无规则形包裹体，这类包裹体的形状很不规则，在正交偏光镜下，干涉色呈黄绿色，分布很不均匀，具有明显的多晶聚合特征（图6.11-75）。此类包裹体在晶体中比较少。

针状缺陷的晶体，其透光率大大降低，尤其是随着波长的变短，透光率直线下降（图6.11-76）。电子探针对针状缺陷所做的微区分析表明，与晶体组分没有明显的差异，计数率几乎完全相同（图6.11-77）。晶体的XRD谱图中可以发现，除了存在有立方氟化铅晶体的衍射线之外，尚有少量斜方相的衍射线（图6.11-78）。



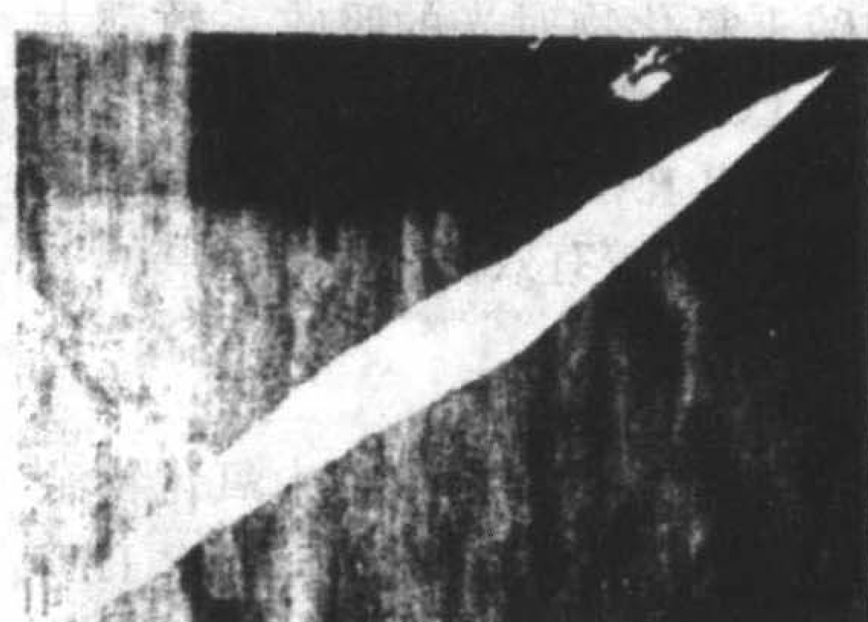
(a)



(b)



(c)



(d)

图6.11-74　氟化铅晶体中的板状包裹体

8.5　PbF_2 晶体缺陷特征

（1）针状缺陷

在偏光镜下观察，具有立方对称结构的 β-PbF_2 在正交偏光下全消光，针状缺陷为一级灰色，为斜方 α-PbF_2，与 β-PbF_2 为同质异构。

采用前东德生产的NETZSCH STA429型差热分析仪对用于生长氟化铅晶体的原料进行了差热和失重分析，在空气中

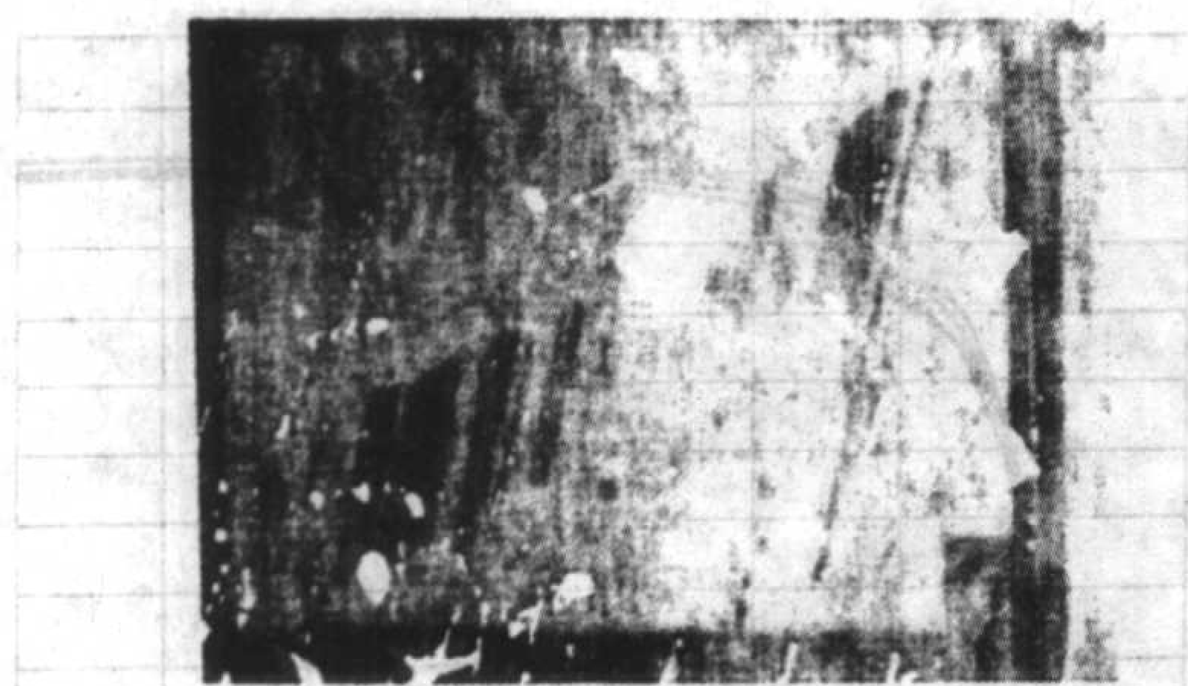


图 6.11-75 氟化铅晶体中的无规则形包裹体

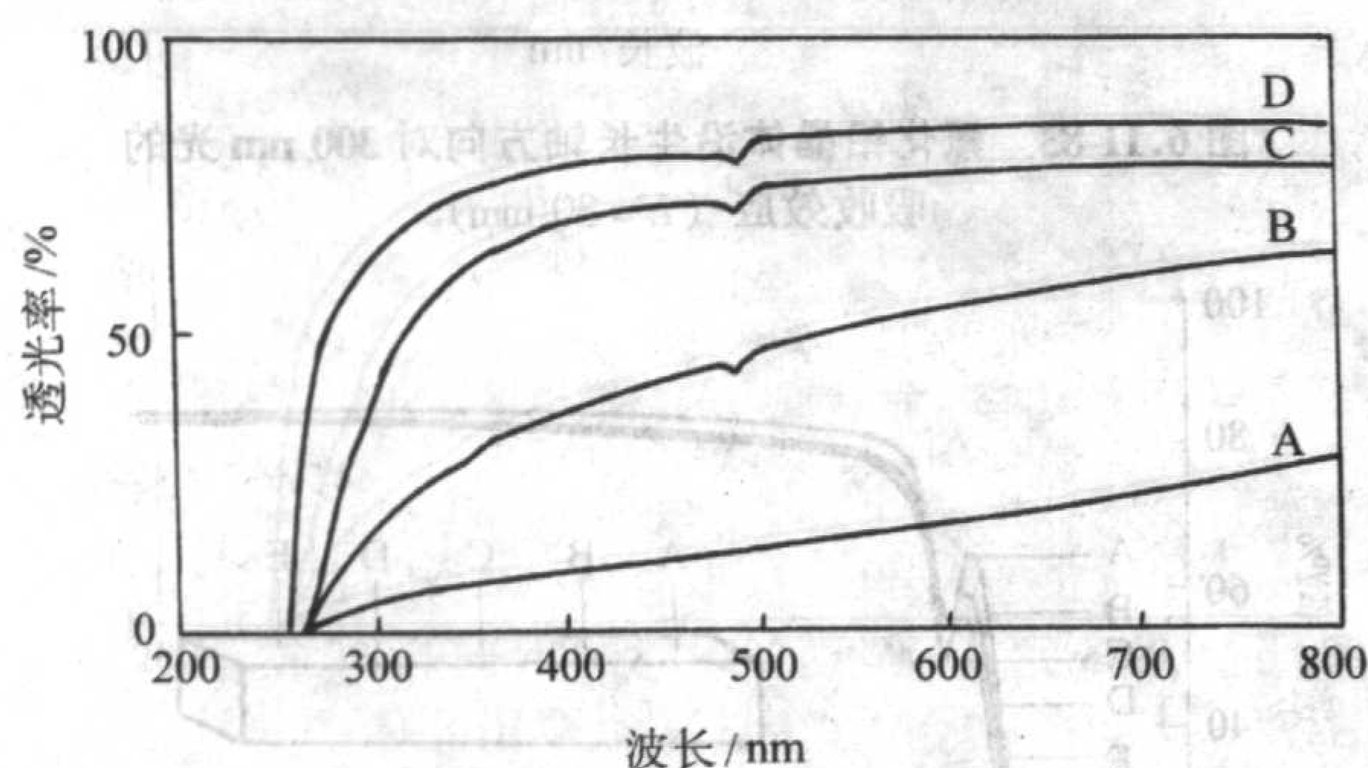


图 6.11-76 氟化铅晶体的透光率曲线（$L=160$ mm）
A—针状缺陷；B—无针状缺陷；C—A 晶体退火快冷；D—B 晶体再退火缓慢冷

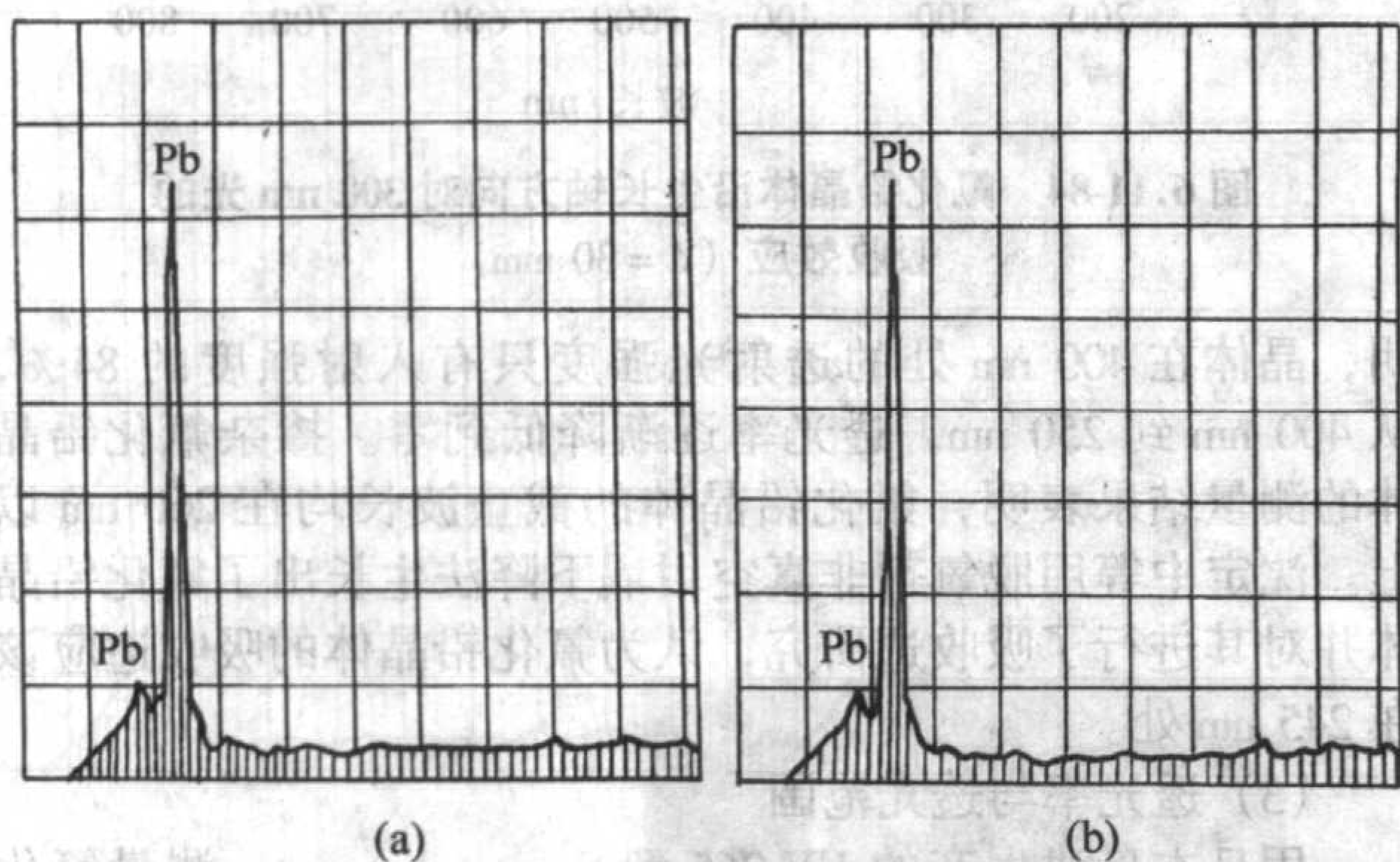


图 6.11-77 氟化铅晶体(a)及其针状包裹体(b)的电子探针能谱图

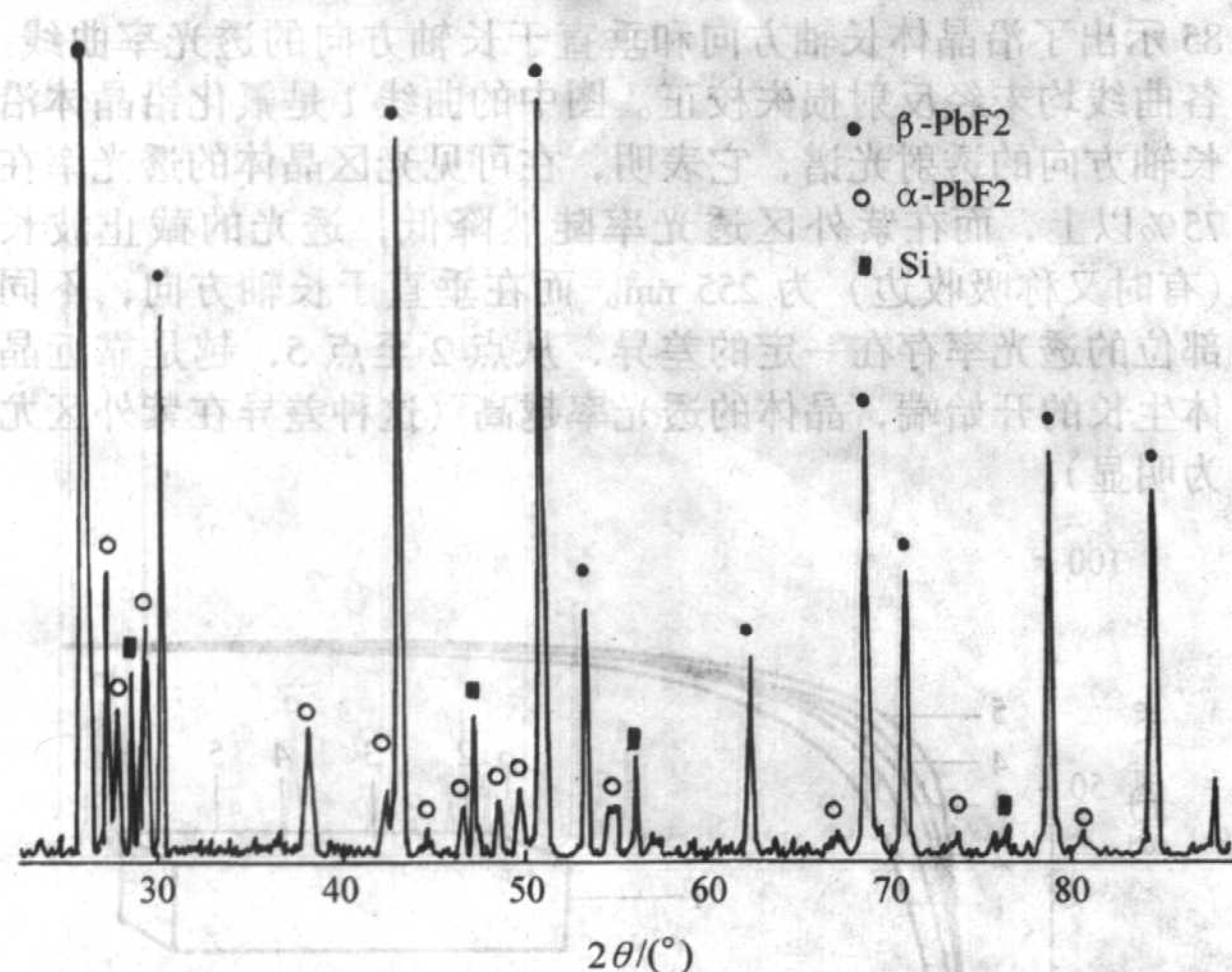


图 6.11-78 含有针状缺陷氟化铅晶体的 X 射线粉末衍射图

和惰性气体氛围下生长的晶体测试结果示于图 6.11-79。两种实验条件下所测得的差热和失重曲线完全相同，DTA 曲线上都存在有两个明显的吸热谷，一个在 365℃，另一个在 685℃附近。XRD 测试结果表明，为氟化铅晶体的斜方相在 365℃附近的吸热谷是由于晶体中发生了 $\alpha\text{-}PbF_2 \rightarrow \beta\text{-}PbF_2$ 相变而引起的吸热效应，该温度受原料粒度和加热速度的影响而变化于 300～380℃，对针状缺陷退火实验，在 360℃保温 6 h，然后淬火，针状缺陷消失，晶体透过率大幅度升高（图 6.11-80）。

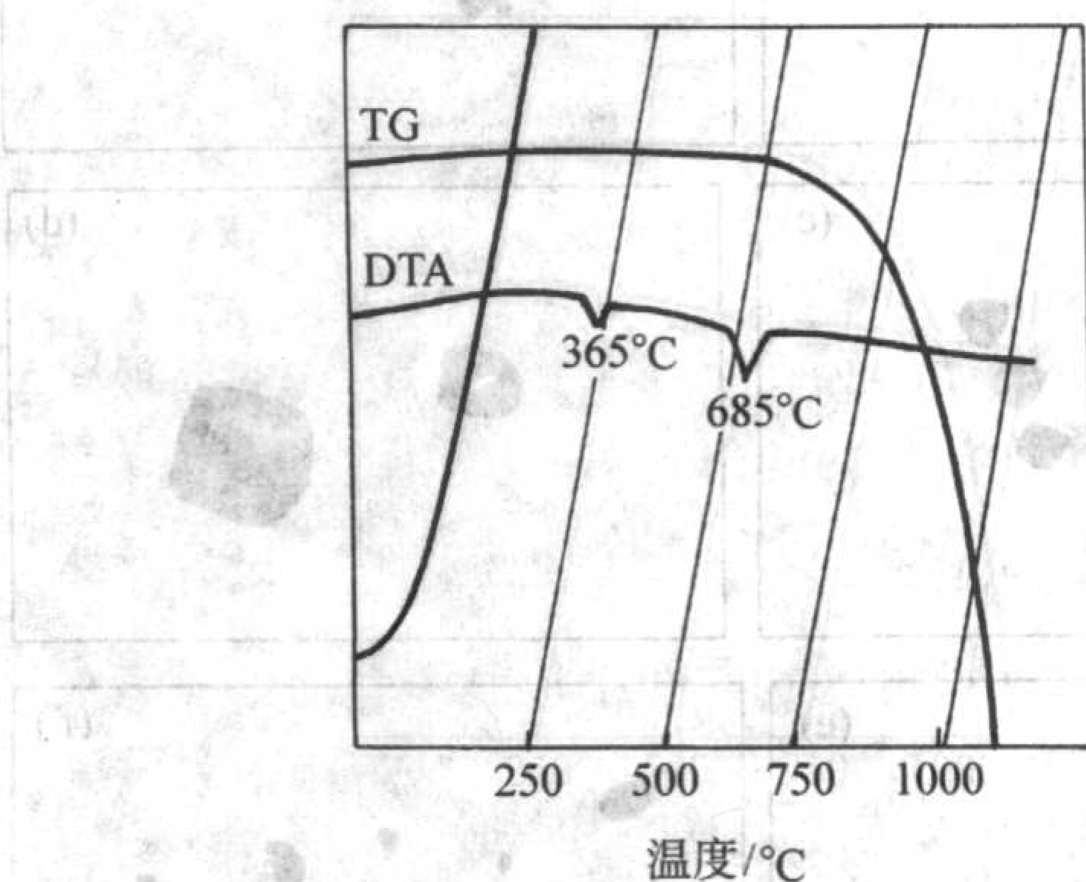


图 6.11-79 $\alpha\text{-}PbF_2$ 的 DTA 曲线

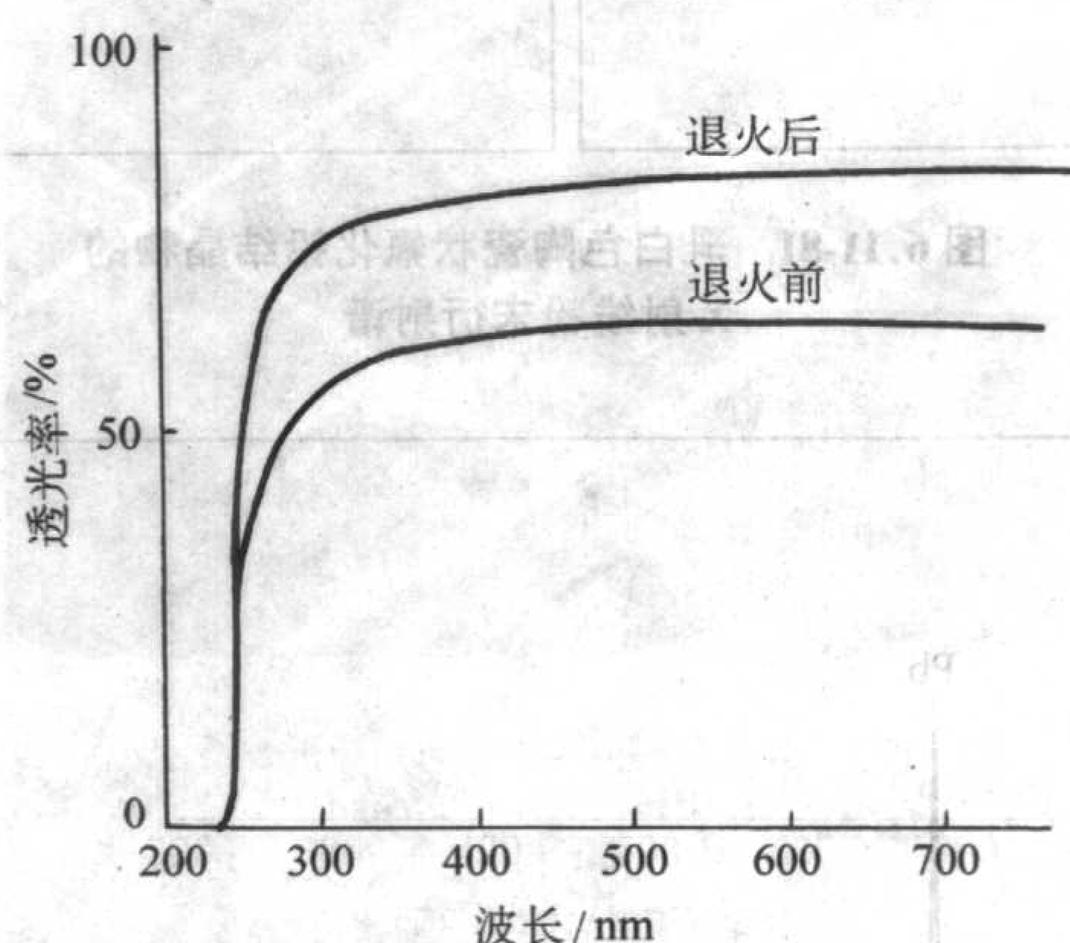


图 6.11-80 含针状缺陷氟化铅晶体在退火前后的透光率变化（$L=3$ mm）

(2) 晶体中包裹体

PbF_2 晶体中包裹体具有一定的几何形态和结晶方位，包裹的边相互对应和平行，有一定规律可寻，包裹体线度 50～70 μm。

1) 三角形颗粒 颗粒形态是不等边三角形，每个三角形中有一对相邻的边非常平直，相交的角度约为 80° ± 3°，角顶浑圆。同一平面上的所有颗粒的这一对应角顶都指向同一方向，见图 6.11-81a、b。

2) 似菱形颗粒 构成该颗粒的四条边长度不相等，只有两条相邻的边比较平直，长度也几乎相等。这类包裹体结晶体中比较常见。见图 6.11-81c、d。

3) 液滴状 形似一个蝌蚪，尾巴指向晶体生长方向与菱形包裹体相似，见图 6.11-81e。

从包裹体的几何形态和结晶方位，具有明显的结晶方位，与熔体法生长 BGO 晶体中的包裹体有相似性，华素坤等提出为负晶结构。

(3) 包裹体成分分析

采用 Link ISISX-射线能量散射谱（即 EDS）对散射颗粒的成分进行测试，测试结果示于图 6.11-82，散射颗粒的主要元素为 Pb，此外还有少量的杂质元素 Si、K、Na、F、O 和 C。其中 C 是制样过程溅射到表面上的碳导电薄膜。根据测试结果表明，包裹体中浓集了许多杂质。低熔点熔体被包裹在晶体中，随着温度下降，熔体向四周析晶，是一种内向生长，故有一定结晶方位和明显的取向性。

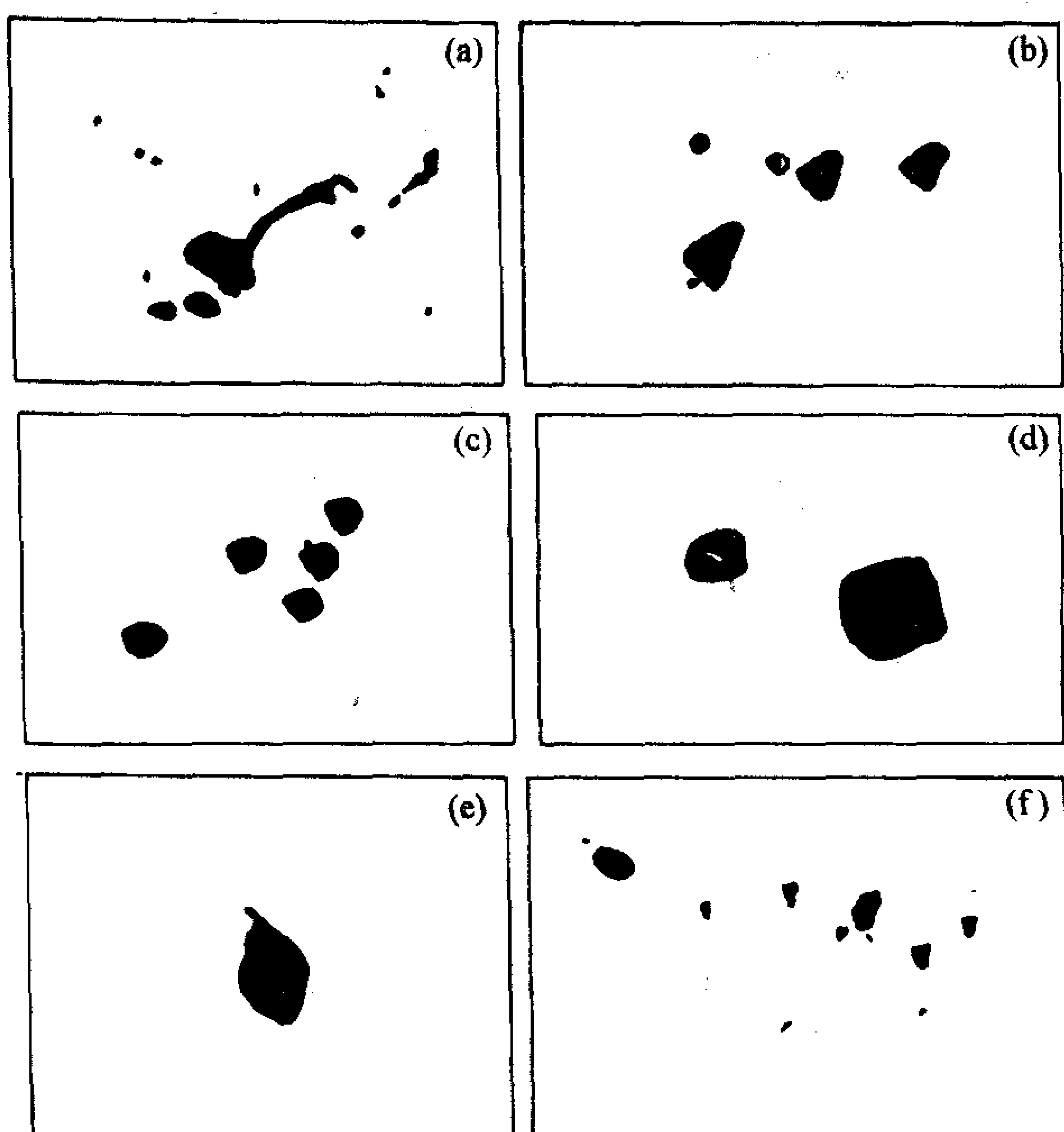


图 6.11-81 乳白色陶瓷状氟化铅结晶物的 X 射线粉末衍射谱

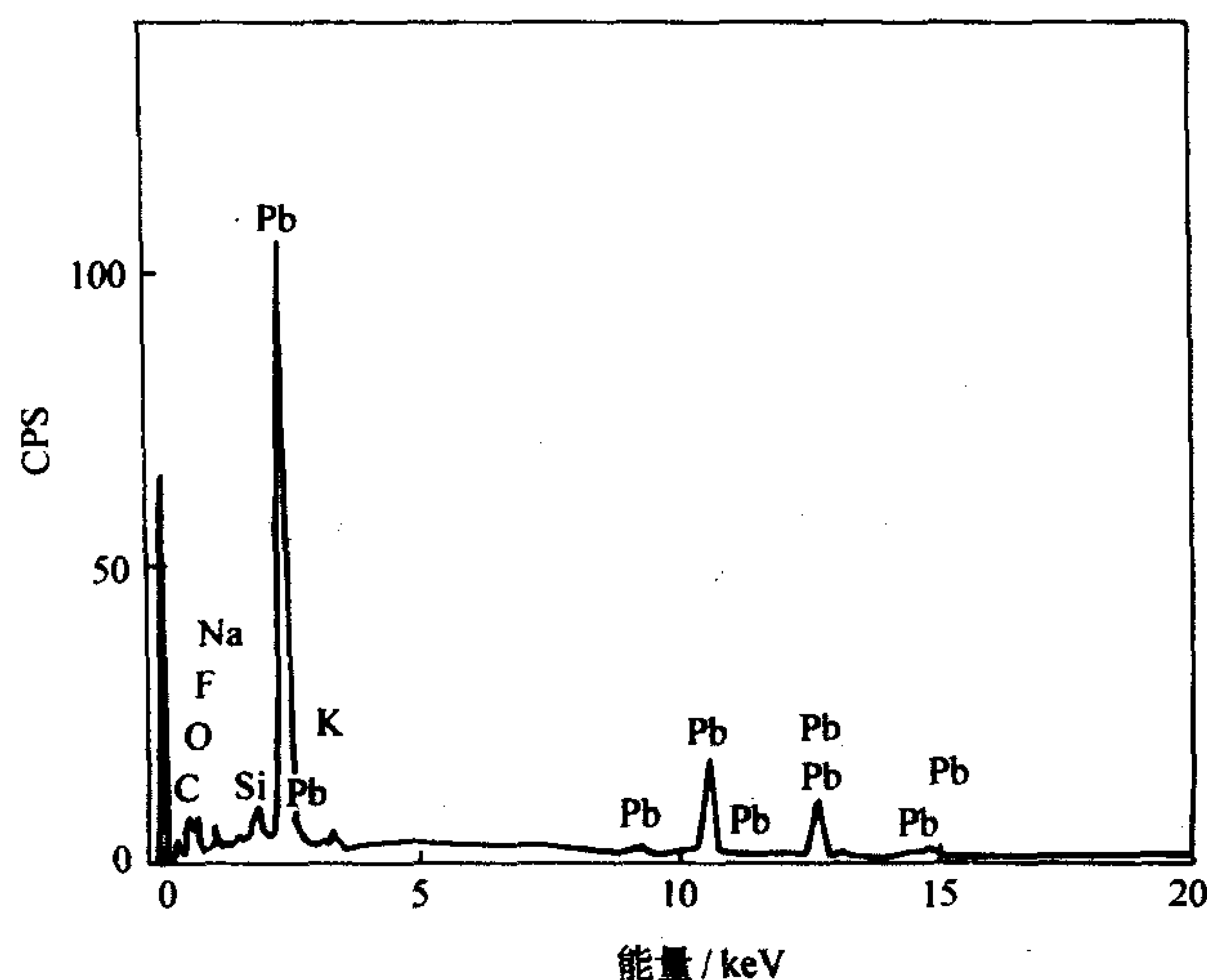


图 6.11-82 乳白色陶瓷状氟化铅结晶体的 X 射线能量散射谱（EDS）

8.6 PbF_2 晶体的光吸收

（1）300 nm 吸收效应

PbF_2 在 290～300 nm 波段出现一个比较明显的吸收肩（图 6.11-83）。当垂直于晶体生长方向测量时，这一吸收效应变得更加突出，原来的吸收肩变为吸收谷。特别是，该吸收谷的深度和形状随被测晶体的位置而变化（图 6.11-84），在晶体生长的开始端，吸收谷很锐、很深，而随着测量位置逐步靠近晶体的结束端，吸收谷逐渐变宽、变浅，最后只显现为一个弱的吸收谷或吸收肩。表现出晶体质量是不均匀的。

（2）氟化铅晶体的吸收边

1990 年，Anderson 等测量了 KEK 和 BNL 生长的 PbF_2 晶体的透光率曲线，所得最佳样品的透光率曲线在紫外区的截止波长为 290 nm，Woody 等（1993）对来自 OPTOVAC 公司的 PbF_2 晶体的测量结果则为 280 nm。R.D.Appuhn 等的研究表

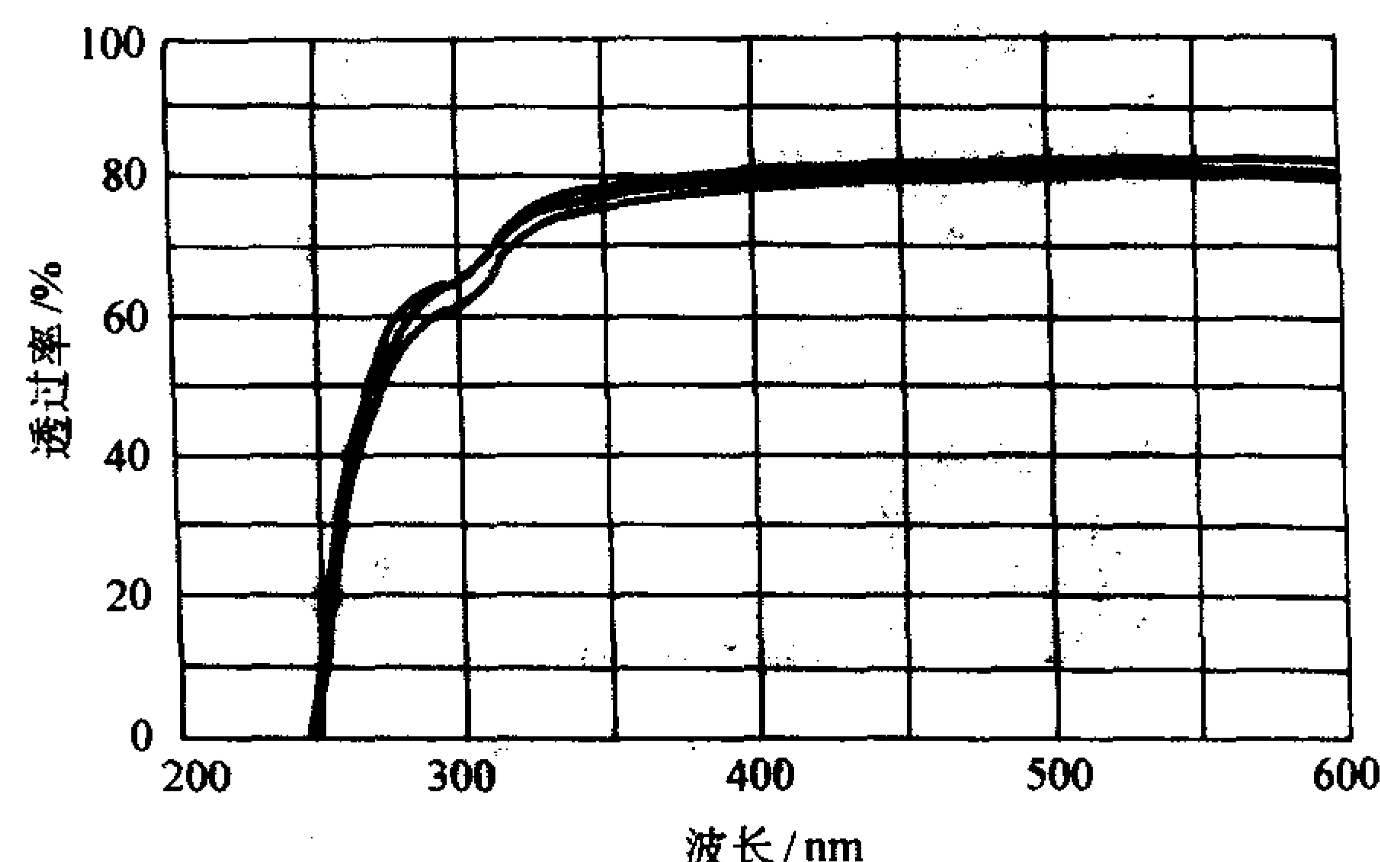


图 6.11-83 氟化铅晶体沿生长轴方向对 300 nm 光的吸收效应（$L=30$ mm）

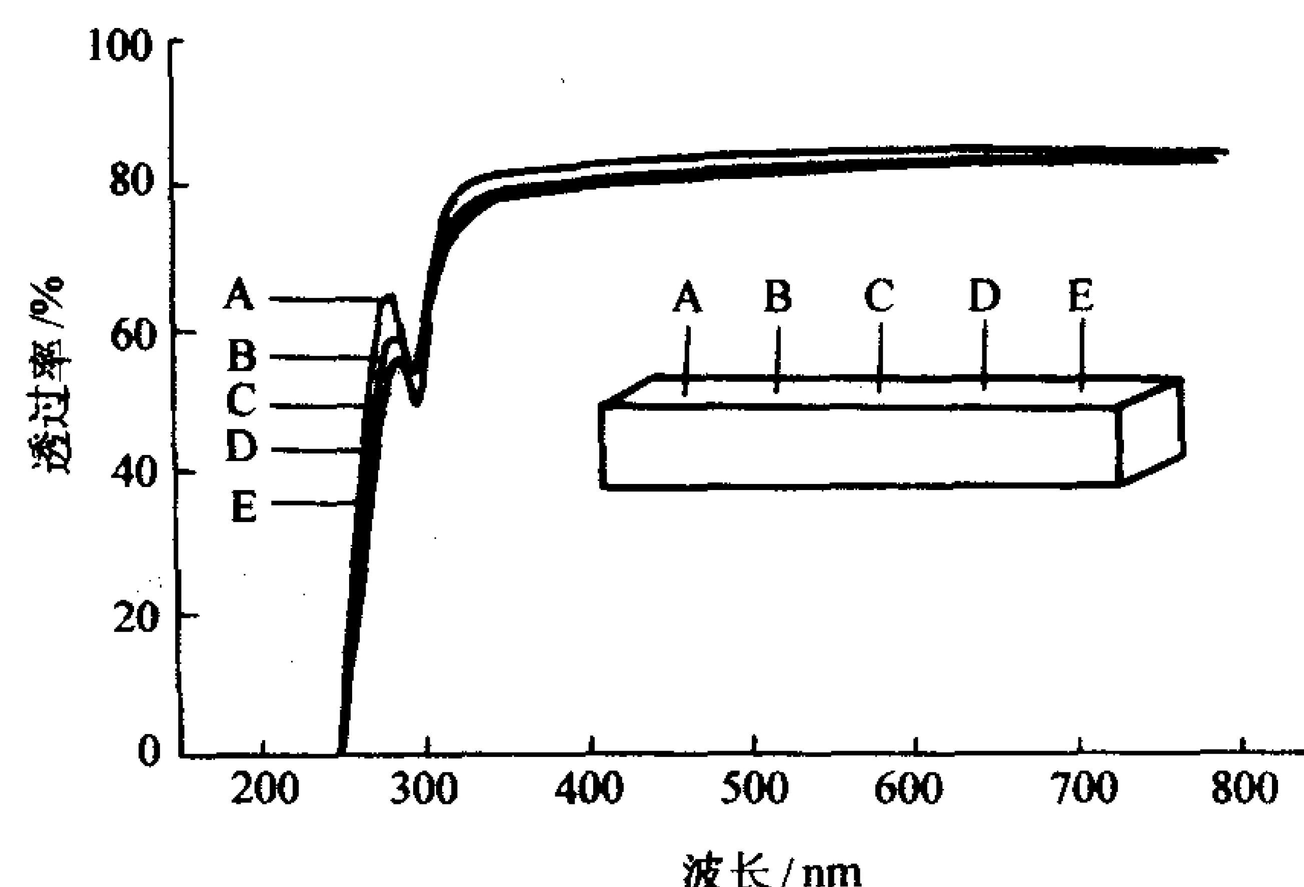


图 6.11-84 氟化铅晶体沿生长轴方向对 300 nm 光的吸收效应（$L=30$ mm）

明，晶体在 400 nm 处的透射光强度只有入射强度的 84%，从 400 nm 到 250 nm，透光率逐渐降低到零。掺杂氟化铅晶体的测量结果表明，氟化铅晶体的截止波长均在 260 nm 以上。沈定中等用脱氧剂非真空坩埚下降法生长出了氟化铅晶体并对其进行了吸收边研究，认为氟化铅晶体的吸收边应该在 245 nm 处。

（3）透光率与透光范围

用日本岛津生产的 UV-265 型 Spectrophotometer 测量氟化铅晶体的透光率，测量时仪器的狭缝宽度为 2 nm。图 6.11-85 示出了沿晶体长轴方向和垂直于长轴方向的透光率曲线。各曲线均未经反射损失校正。图中的曲线 1 是氟化铅晶体沿长轴方向的透射光谱，它表明，在可见光区晶体的透光率在 75%以上，而在紫外区透光率陡然降低，透光的截止波长（有时又称吸收边）为 255 nm。而在垂直于长轴方向，不同部位的透光率存在一定的差异，从点 2 至点 5，越是靠近晶体生长的开始端，晶体的透光率越高（这种差异在紫外区尤为明显）。

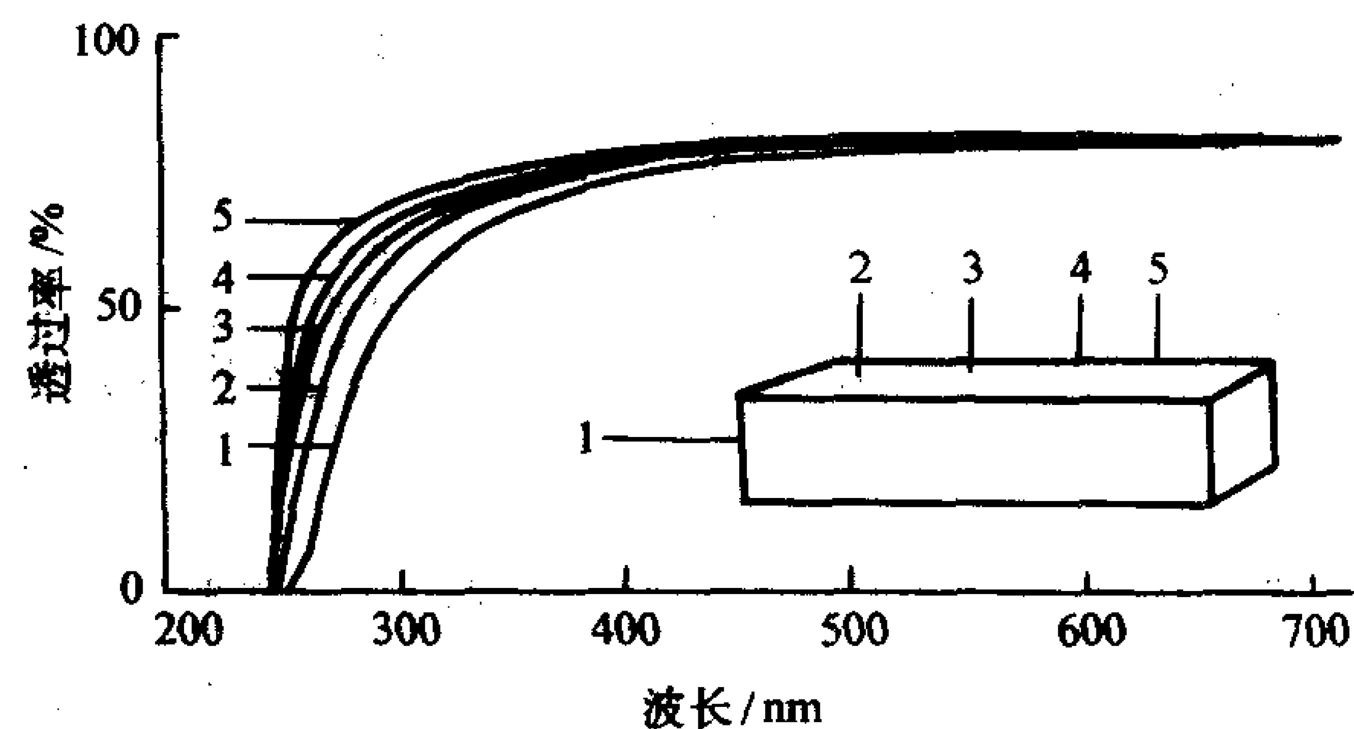


图 6.11-85 氟化铅晶体（30 mm×30 mm×150 mm）在紫外区的透光截止波长

(4) PbF_2 晶体的辐照损伤与能量分辨率

1) 辐照损伤 在实验高能物理领域，随着所研究粒子的能量的不断提高，高能粒子对辐射体的辐照损伤作用也越来越强，因辐照而造成的晶体缺陷使辐射体的透光率和光产额大大降低，进而影响到量能器的能量分辨率。因此，近年来对用于建造高能物理电磁量能器的 Cherenkov 辐射体在抗辐照强度方面有严格的规定。目前国内外评价晶体抗辐照强度普遍采用的方法有两种：一是测量晶体在辐照前后光输出的变化，二是测量其透光率的变化。这里，采用^{60}Co 为激发源，以剂量为 10 krad 的 γ 射线辐照（晶体尺寸为 30 mm × 30 mm × 185.4 mm），辐照前后的透光率曲线示于图 6.11-86。由图可见，氟化铅晶体被辐照之后，400 ~ 800 nm 波段内晶体的透光率几乎没有任何明显变化，只有在 260 ~ 400 nm 波段有较大的下降，其中以 280 nm 处降低幅度最大，约为 8% ~ 10%。但在用 365 nm 的紫光漂白之后，晶体的透光率得到明显恢复，除了 280 nm 附近透光率恢复程度较低（比辐照前大约低 1 ~ 2%）之外，总体上可以与辐照之前晶体的透光率曲线相重合。这说明至少在 10 krad 的能量之内，氟化铅晶体有比较强的抗辐照强度。

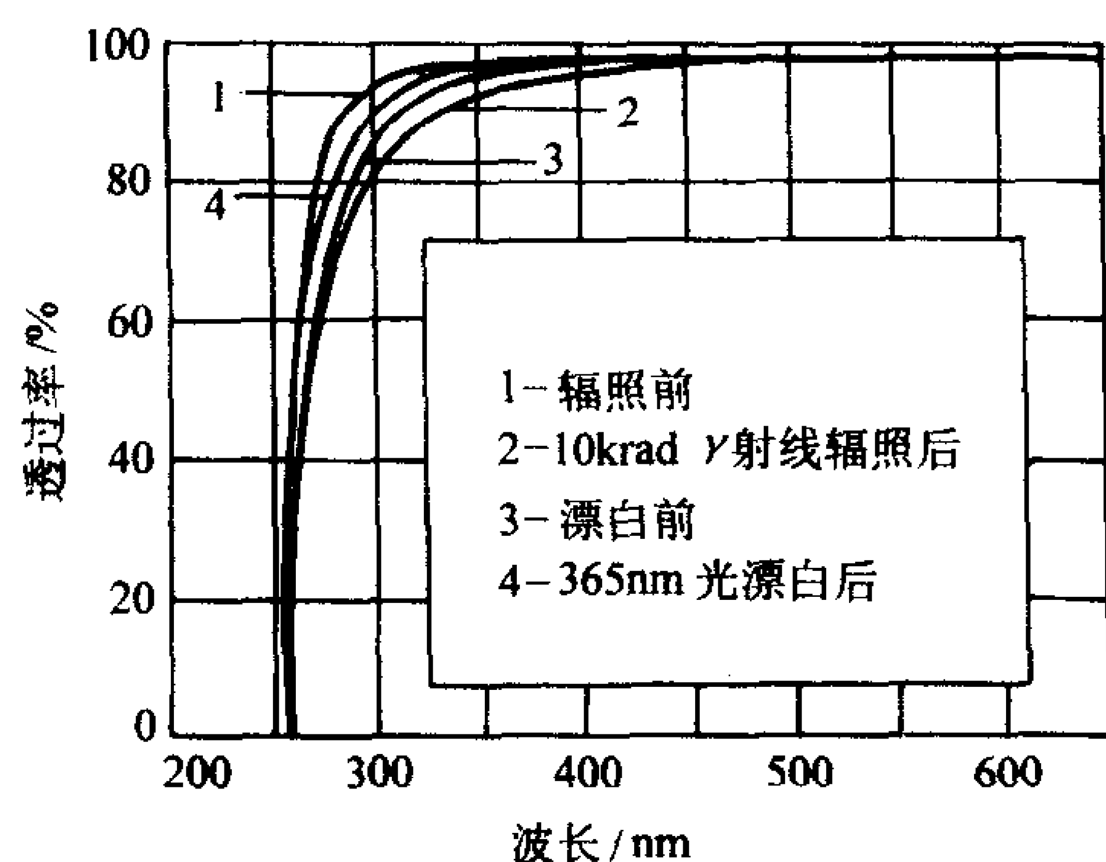


图 6.11-86 氟化铅晶体在辐照前后和光漂白前后的透光率变化（30 mm × 30 mm × 170 mm）

2) 能量分辨率 能量为 E 的单能粒子进入量能器并被全吸收，得到的脉冲幅度通常不是单一的，而是有一定的分布范围。这是因为辐射体的发光和光收集等都是统计过程，从而导致输出脉冲的统计分布。如果脉冲幅度谱的半高宽度（FWHM）为 ΔA，峰相应的幅度为 A，则定义闪烁体的能量分辨率为

$$R = \Delta A / A = \Delta E / E \times 100\%$$

(5) 影响氟化铅晶体透光性能的因素

严格地讲，吸收边与截止波长这两个概念是有区别的，前者是指能引起带-带跃迁的光子能量或波长，后者则是指晶体透光率为零时所对应的波长。对于理想晶体在理想条件下，这两者应该相等，但是，在实际晶体中的缺陷和在各种局域能级所引起的吸收效应，截止波长总是比理论吸收边更靠近长波方向。从实际应用的角度出发，人们希望晶体的截止波长能够最大限度地逼近其理论吸收边。

1) 原料的纯度

用不同工艺合成的原料所含杂质的种类和数量是不同的，因而会在禁带中产生不同类型的杂质能级，从而引起杂质吸收。图 6.11-87 是用两种不同原料生长的氟化铅晶体的透光率曲线，从中可以看出，原料的纯度越高，晶体的透光范围越宽，在紫外区的截止波长越接近其理论吸收边。反之，则远离其理论吸收边。对同一块晶体，早期结晶的部分与后期结晶的部分透光能力也不同，一般情况下，总是早结晶的部分透光率高，而后结晶的部分透光率较低（图 6.11-85）（由头至尾 52），这是在下降法生长晶体过程中排杂逐渐浓集于顶部的缘故。杂质的浓集也会导致晶体中缺陷的形成。

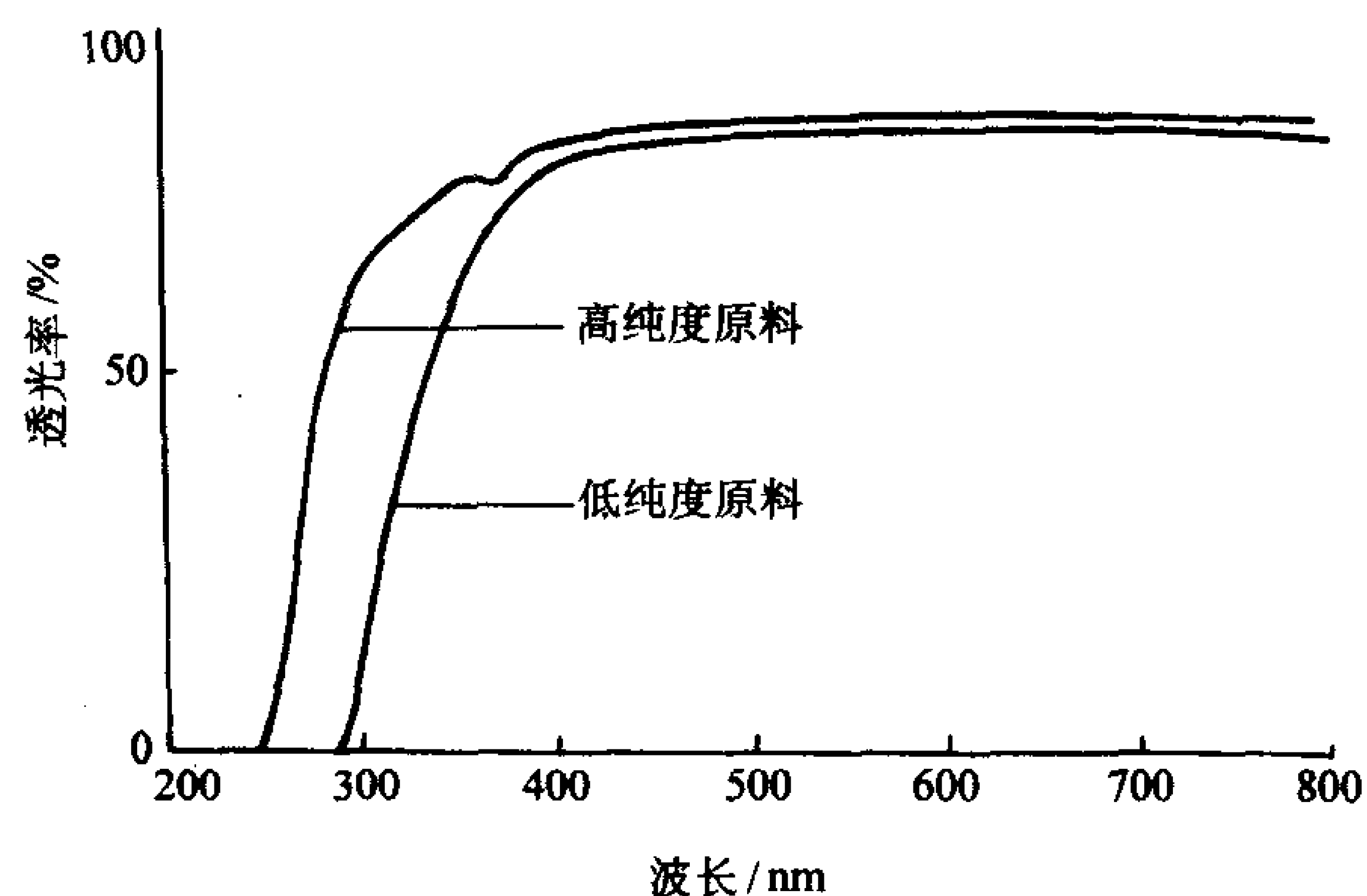


图 6.11-87 原料差异对氟化铅晶体透光率的影响（L = 25 mm）

2) 退火处理对氟化铅晶体透光性能的影响

晶体退火，可使缺陷重组或减少，对晶体的透光率有所提高，而且还可以改变晶体在紫外区的截止波长，如图 6.11-88、图 6.11-89 所示。

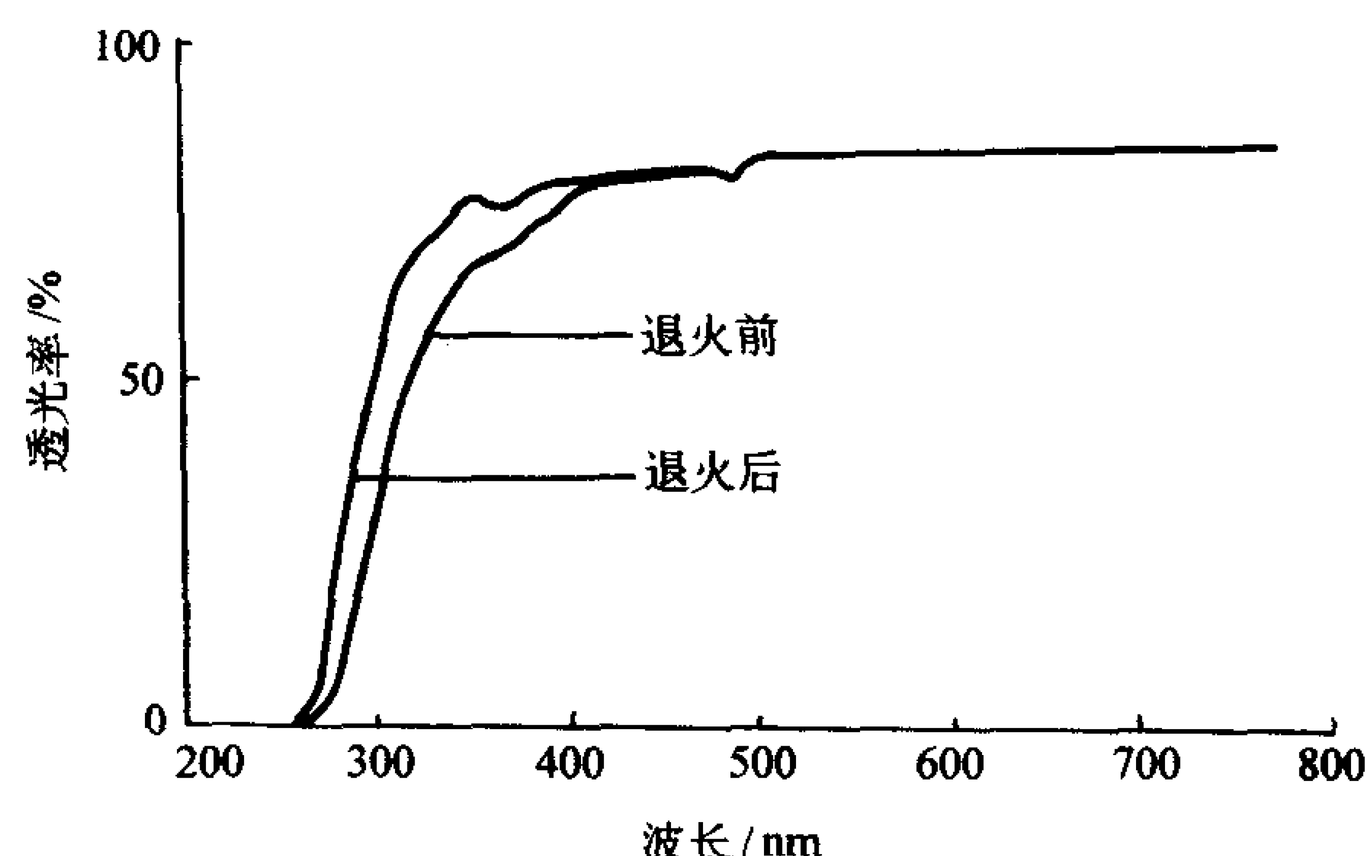


图 6.11-88 氟化铅晶体退火处理前透光能力

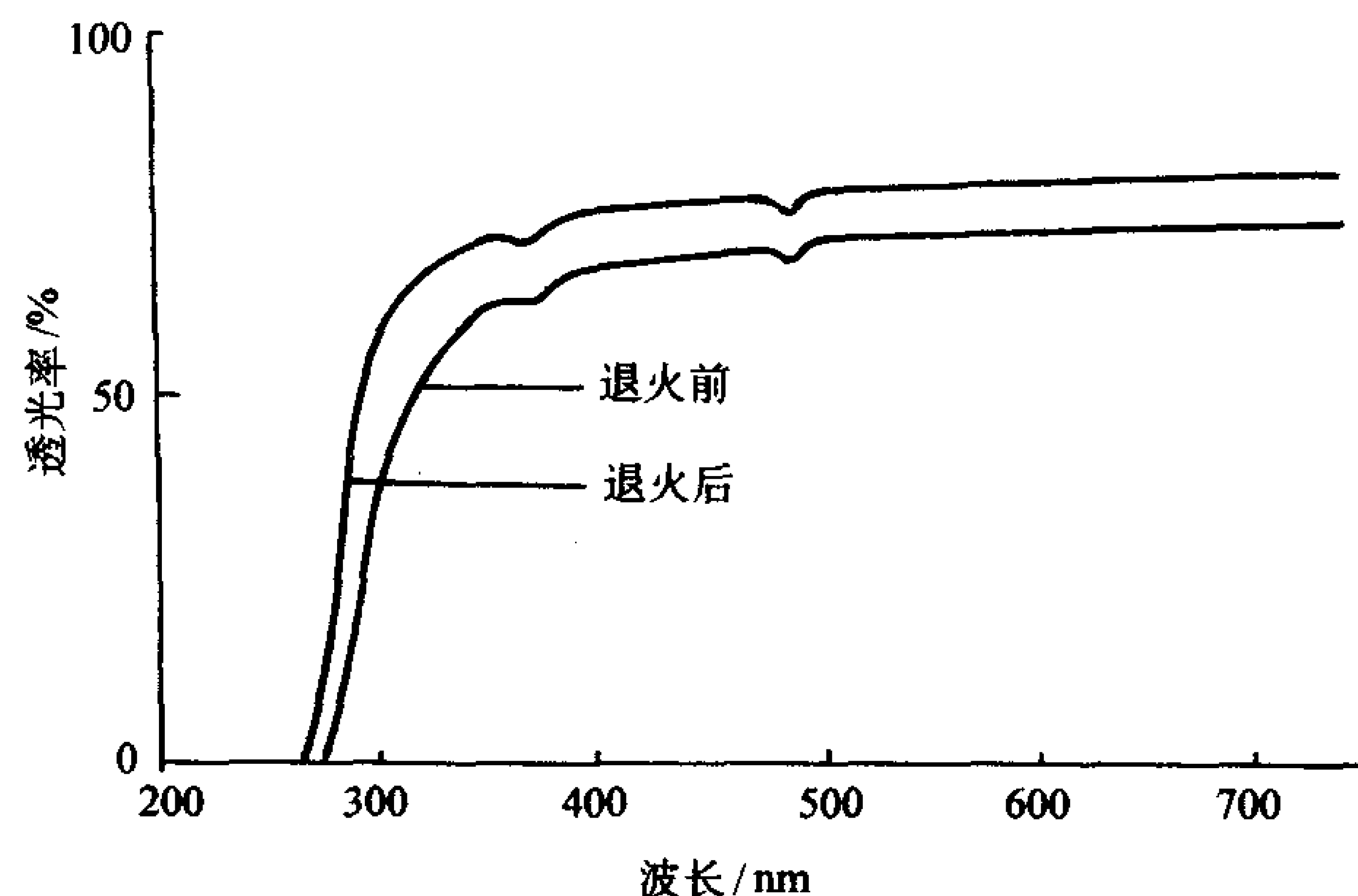


图 6.11-89 氟化铅晶体退火处理后透光能力

8.7 掺质氟化铅晶体的发光特征

(1) 稀土激活剂

纯氟化铅晶体的发光仅存在于液氮温度下，而且是慢分量，在室温下又完全猝灭。为了使氟化铅晶体在室温下也能发出具有一定强度的荧光，用稀土元素作激活剂，试图通过分立发光中心获得发光效果。

稀土元素原子的原子组态是 [Xe] $4f^n5d^m6s^2$，[Xe] 为 Xe 的电子组态，m = 0 或 1，4f 轨道中一共可容纳 14 个电子，所以 n = 0 ~ 14。稀土元素的特征价态是 +3，从 Ce^{3+} 的

$4f^1$ 至 Yb^{3+} 的 $4f^{13}$，在他们的电子组态中，都含有未成对的 4f 电子，利用这些 4f 电子的跃迁，可产生激光或发光。因此，它们很适宜作为激光或发光材料的激活离子。

稀土发光和激光性能都是由于稀土的 4f 电子在不同能级之间的跃迁而产生的。在 4f 组态内不同能级之间的跃迁称为 f-f 跃迁，它具有谱线强度弱、呈狭窄线状和荧光寿命较长等特点；而在 f 和 d 组态之间的跃迁称为 f-d 跃迁，根据选择定则，这种 $\Delta J = 1$ 的跃迁是允许跃迁，其光谱表现为宽带谱、短寿命、高强度并受晶体场影响较大。

当稀土离子吸收光子或 X 射线等能量后，4f 电子可以从能量低的能级跃迁到能量高的能级，产生光的吸收。当 4f 电子从高的能级以辐射驰豫的方式跃迁至低能级时发射出不同波长的光，两个能级之间的能量差别越大，发射的波长越短。

现已查明，三价稀土离子的 4f 组态中共有 1 639 个能级，能级对之间的可能跃迁数目达 19 9177 个，如此丰富的能级使稀土元素成为一个巨大的发光宝库，从而为高新技术提供了很多性能优越的发光材料和激光材料。

由于 PbF_2 晶体的晶胞参数（0.594 nm），Pb-Pb 之间的距离（0.4 nm）较短，容易导致波函数的大幅度重叠，使能量越过晶格迁移，这一性质使 Pb 离子的激子能够被杂质发光中心所捕获。

（2）稀土氟化铅

以稀土氧化物为原料，使其在高温下与无水 HF 反应，生成稀土氟化物：



$$Gd_2O_3 + HF \longrightarrow GdF_3 + 3H_2O$$

反应的温度在 700℃以上，反应时间一般不低于 8 h，此间可通入理论质量的 200% 的 HF 气体。形成的 GdF_3 经 X 射线衍射分析，确定为斜方（图 6.11-90）。其晶胞参数 $a = 656.84$ pm，$b = 698.18$ pm，$c = 439.15$ pm。

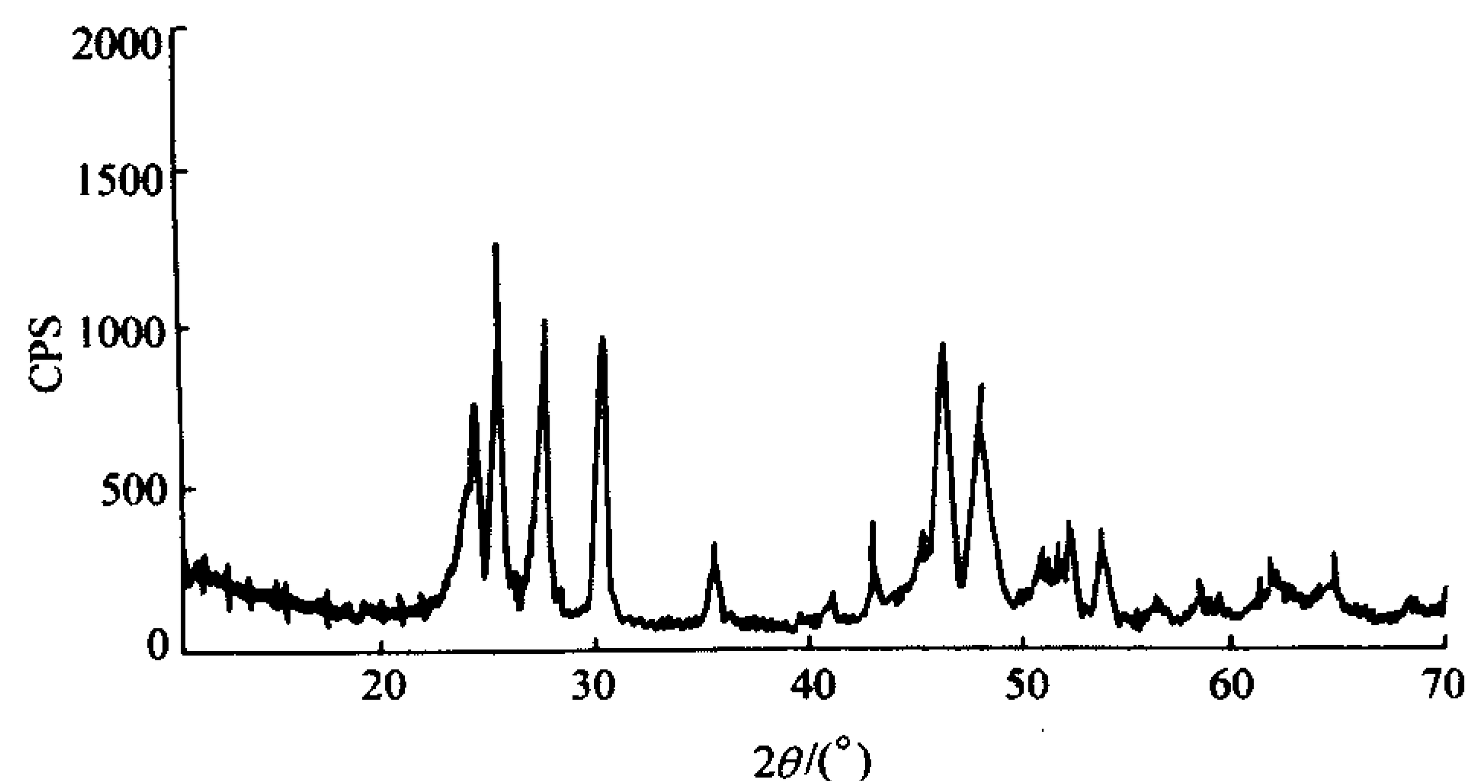


图 6.11-90　GdF_3 的 X 射线衍射谱

不同种类的稀土氟化物与不同比例与 PbF_2 混合生长。对生长晶体用 X 射线激发荧光光谱仪测量各试样的发射光谱，见表 6.11-16。从表中可以看出，Y、Yb、Ce 和 La 离子在 PbF_2 晶体中完全猝灭，Sm、Eu、Nd 和 Tb 虽然能够使 PbF_2 晶体发出微弱的可见光，但发光峰的个数太多，能量很不集中；Dy、Pr 和 Er 等离子虽然发光峰的数目较少，但发光强度太低，无法产生足够的光产额。只有 Gd 离子激活的晶体不仅发峰数少（只有 278 nm 和 312 nm 两个发光峰），而且强度也比较高。

表 6.11-16　稀土掺杂氟化铅晶体的发光行为

掺杂	浓度(质量分数)/%	尺寸/mm	记录电压/mV	发光波长/nm（强度/%）
Sm	1	ϕ25×14	0－1	312(18),564(90),600(93),644(46)
Eu	0.5	ϕ25×11	0－1	470(36),510(48),550(32),590(94)
Dy	0.1	ϕ25×13	0－1	479(33),574(24)
Pr	0.1	ϕ25×10	0－1	483(7),491(5)
Er	0.1	ϕ25×14	0－1	400(5),470(5)
Tb	0.5	ϕ25×14	0－1	380(55),413(28),436(35),440(22),446(8),456(5),468(8)
Nd	0.1	ϕ25×10	0－1	355(6),382(8),410(5),414(6)
Y	0.1	ϕ25×10	0－1	NO
Yb	0.1	ϕ25×10	0－1	NO
Ce	50 ppm-1	ϕ25×20	0－1	NO
La	0.1	ϕ25×14	0－1	NO
Al	0.1	ϕ25×14	0－1	NO
Ca	0.1	ϕ25×14	0－1	NO
Ba	<1 >1	ϕ25×11 ϕ25×10	0－1	NO 642(19)
Cr	0.1	ϕ25×12	0－1	NO
Gd	0.2	ϕ25×14	0－1	278(19),311(93)

9　硅酸镥晶体（LSO）

近年来，随着核技术与高能物理的迅猛发展，科学家们一直在寻找更高效率的优质闪烁晶体，进一步要求晶体的光产额要高，衰减时间短，对核辐射具有更好的探测效率（原子密度大，原子序数高），辐照硬度大，化学稳定性好，因此，Ce∶Lu_2SiO_2（Ce：LSO）晶体引起了人们的关注：Ce：LSO 的光产额大，为 Tl：NaI 晶体的 75%，是 BGO（$Be_3Ge_4O_{12}$）晶体的 5～6 倍，其荧光衰减时间短，为 40 ns 左右，不到 BGO 晶体的 1/7，荧光峰在光电倍增管探测的敏感范围内，原子序数 $z = 66$，密度为 7.4 g/cm^3，对于射线具有良好的探测效率。化学稳定性好，不易潮解，机械强度好，基于上述的优点，Ce：LSO 晶体在高能物理、核医学特别是正电子发射断层照明（PET）领域有着广阔的应用前景。

1983 年 K.TaKagi 首次报道了 Ce∶Gd_2SiO_5（GSO）可作为闪烁晶体应用，它具有一定的优良性能，其缺点是沿着（100）面易发生解理，发光强度不够大，由于 Ce^{3+} 5d4f 能级允许跃迁所产生的只有几十个纳秒的快衰减荧光，它为寻找快速衰减的闪烁晶体提供了方向，于是作为荧光粉和激光介质稀土硅酸盐引起了人们的高度重视。一系列掺 Ce^{3+} 的硅酸盐稀土晶体相继问世被证实是具有了高吸收，快衰减，高亮度而且是物理化学稳定性优良的新型闪烁晶体。其中 Ce：Lu_2SiO_2 为具有优异性能的佼佼者，由于 LSO 具有优异的闪烁性能适用于制造 PET。美国（CTI 等）、日本（HITACHI 等）、德国（SiMENS 等）、俄罗斯（RAMT 等）对于 LSO 晶体的闪烁性能和器件研究力度都很大，用 LSO 制成的 γ 射线探测器具有潜在广阔的应用前景，包括核医学成相（PET，CT，SPECT）、油井钻探、高能物理、核物理、安全检查、环境检查等方面。由于 Lu 为稀有元素，价格昂贵和技术以及市场的原因，LSO 在闪烁晶体尚未占据主导地位，有待进一步的进行研究和开发，我国学者吴光照于 1996 年曾生长

出了 3 mm×4 mm×4 mm 的 LSO 小晶体；浙江大学 Liu-Hua-feng 等曾用 LSO 晶体进行过 PET 器件研究。

9.1 LSO 晶体闪烁性能

LSO 晶体其机械强度大，稳定性高，透光范围宽，Lu 的原子半径、电负性和其他化学性质均与快衰减离子 Ce 相近。Ce 是一个比较好的掺质离子，Ce:LSO 晶体的闪烁性能与一些典型的闪烁晶体比较列于表 6.11-17。从表中可以看出，LSO 晶体的性能有明显的优势。①具有高的光输出，可达 25 000 ~ 295 000 p.e./MeV；②衰减时间短；③高密度、高原子序数，有利于器件的小型化；④主波长在 420 nm 处，位于光电倍增管的最敏感区；⑤抗辐照硬度高（$>10^6$ rad）。

表 6.11-17 LSO 晶体与一些常用闪烁晶体的比较

晶体	NaI (Tl)	CsI (Tl)	GSO	BGO	PWO	LSO
折射指数	1.85	1.80	1.85	2.15	2.16	1.82
密度/$g\cdot cm^{-3}$	3.67	4.51	6.71	7.13	8.28	7.41
有效原子序数	51	54	59	74		66
辐照长度/cm	2.59	1.85	1.38	1.12	0.89	1.14
衰减时间/ns	230	700/7 000	56/600	60/300	15	11/36
发射峰/nm	415	560	430	480	420	410 ~ 420
光输出/%	100	85	20 ~ 25	12 ~ 16	0.5	76
对^{137}Cs的能量消耗/%	7.0	9.0	7.8	9.5		10.0
辐照强度/rad	10^3		$>10_8$	10^{5-6}		$>10^6$
潮解	很大	微小	没有	没有	没有	没有
温度关系/$10^{-2}K^{-1}$			~0.4 没有皱纹	类似于 LSO		~1.3 自然照射

（1）发光机理

Ce:LSO 晶体中 Ce 为发光离子，H. Suzuki 等首先发现 LSO 具有双成分发光的特点，认为这种发光现象为 Ce 占据 Lu 的两个不同结晶学格位所致。J.D.Naud 等也在一些样品中观察到双成分发光，他们认为存在两种结晶学格位，但不能产生这么大的差异，提出 Ce_2 成分可能来源于间隙位置 Ce，从而导致 500 nm 发光。LSO 晶体和几种典型闪烁晶体发光见图 6.11-91。在低温 11K 激发谱图 6.11-92。Ce 有两个发光峰，从图中看出 Ce 有两个发光特征。称之为 Ce 的双成分发光。从发射谱上看出 360 nm 激发为 400 nm 和 420 nm 双峰结构，系 Ce 离子 4f 能级电子与自旋耦合能级分裂成两个亚能级，激发态电子从 5 d 最低能级跃迁到两个 4 f 能级发光所致。对应于 Ce_1，而 376 nm 激发发射峰为 460 nm，双峰结构没出现。从激发谱可以看出 390 nm 有三个激发带：263 nm、296 nm 和 356 nm。而 500 nm 有两个激发峰：326 ~ 376 nm。分别对应于 Ce_1 和 Ce_2 两个激发光谱，而这些激发带正好对应于 Ce 离子吸收带，见图 6.11-93，γ 射线激发谱发光位置与 UV 激发谱基本相同，见图 6.11-94。而且可以用 UV 激发下 Ce1、Ce2 发光合成。从衰减时间来看，Ce:LSO 晶体的 480 nm 和 400 nm 发光衰减分别为 32 ns 和 54 ns，也证明了双 Ce 成分的存在。

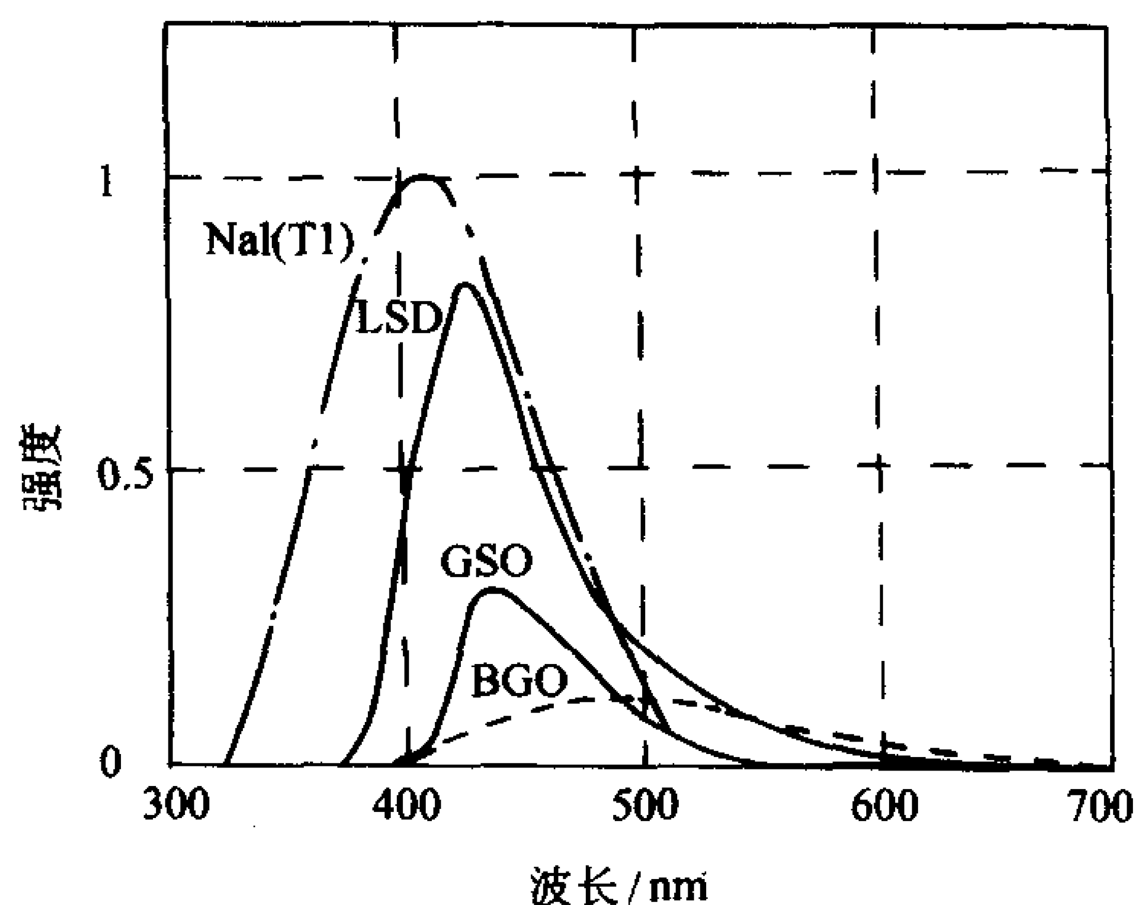


图 6.11-91 硅酸镥与典型闪晶体的发光

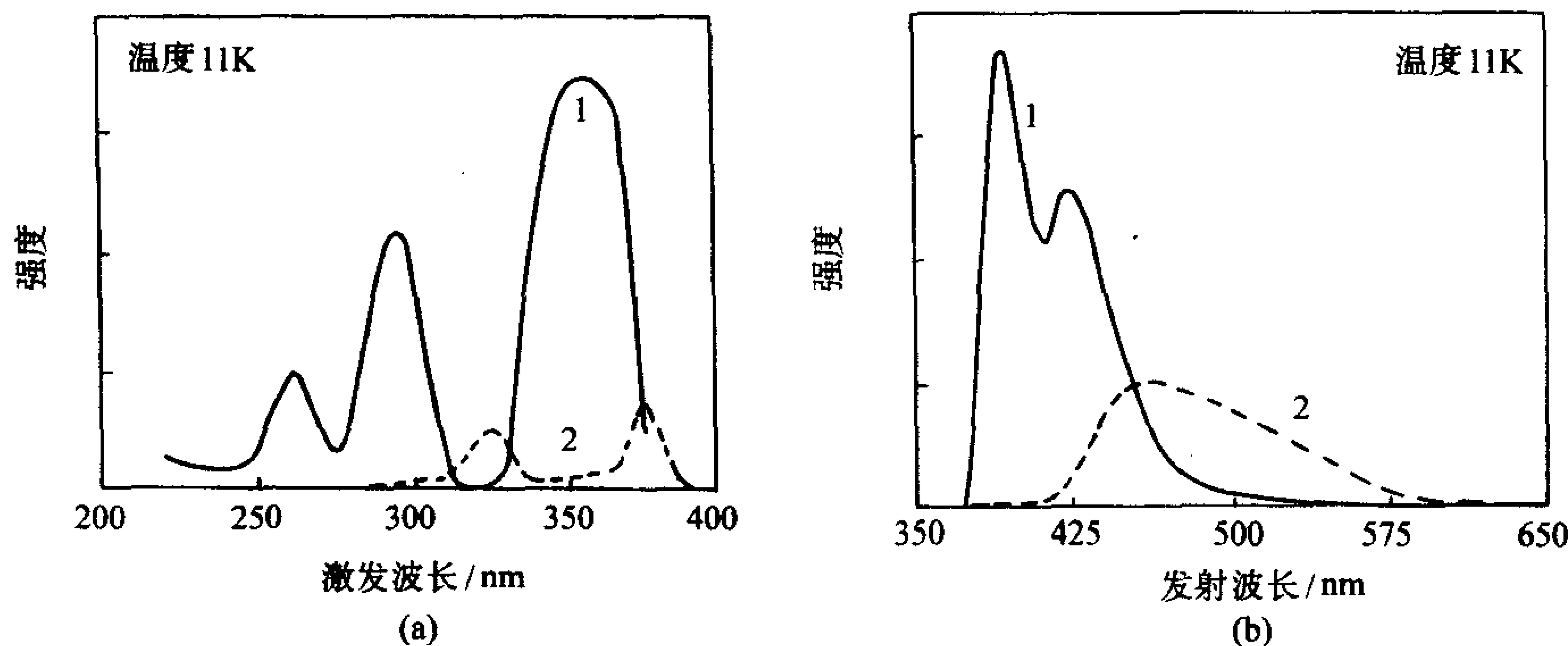


图 6.11-92 硅酸镥的激发（390 nm、500 nm）和发射（356 nm、376 nm）光谱（11 K）

（2）辐照损伤

Maraaki Kobayasi 等对 LSO 晶体的辐照损伤进行了研究，图 6.11-95 示出 LSO 晶体辐照后的透过率，在 420 nm 处经过 10^6 rad 辐照剂量照射后透过率降低小于 1%，但当加大辐照剂量为 10^7 rad 辐照后，同样的时间为透过率降低达 2.5%，而经 10^8 rad 辐照剂量辐照后，透过率降低达 7.0%，研究结果表明，辐照剂量在 4 ~ 18 rad 范围内，透过率可以自行恢复达 1%。

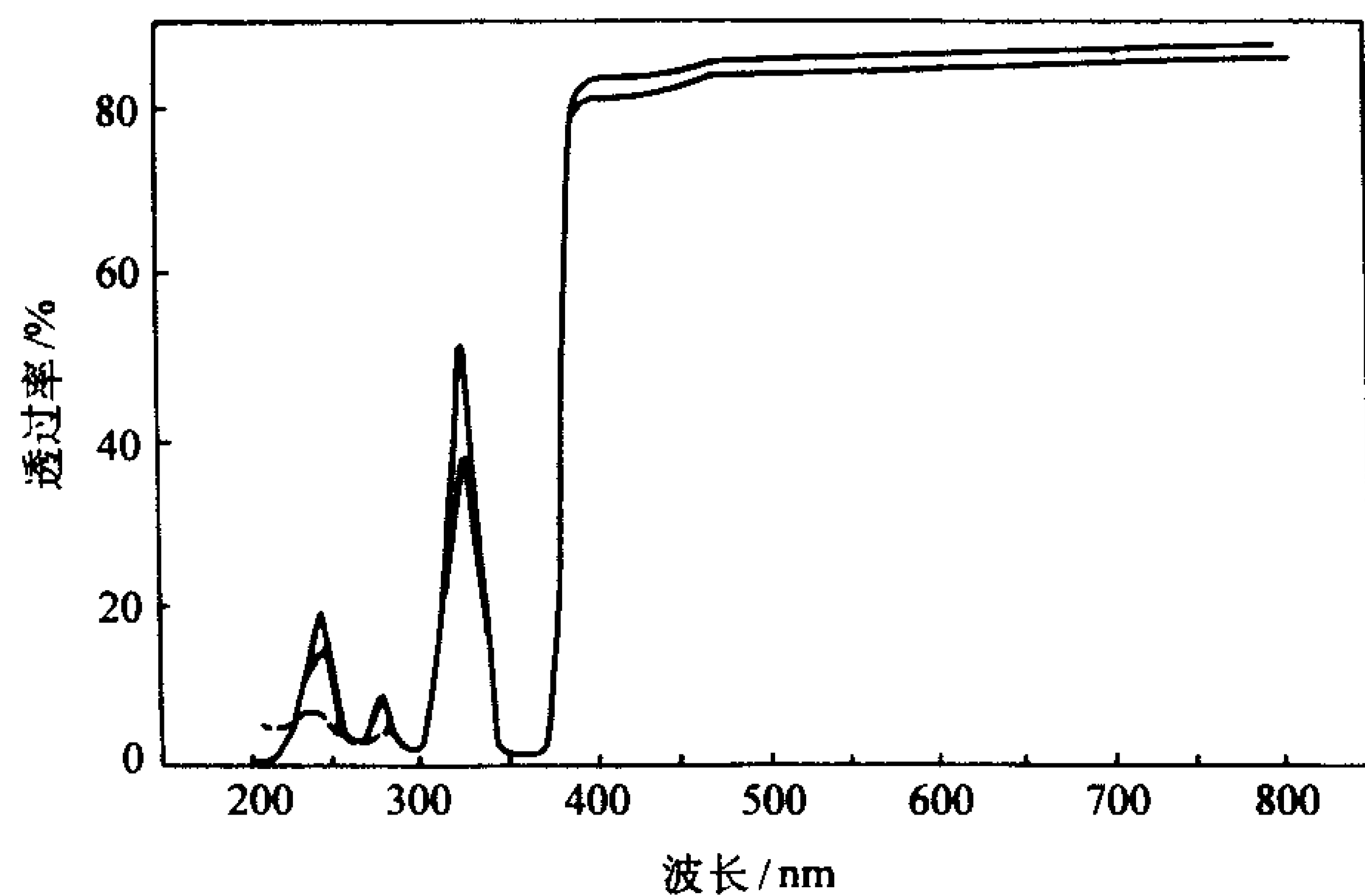


图 6.11-93 一些硅酸镥晶体样品室温透过率

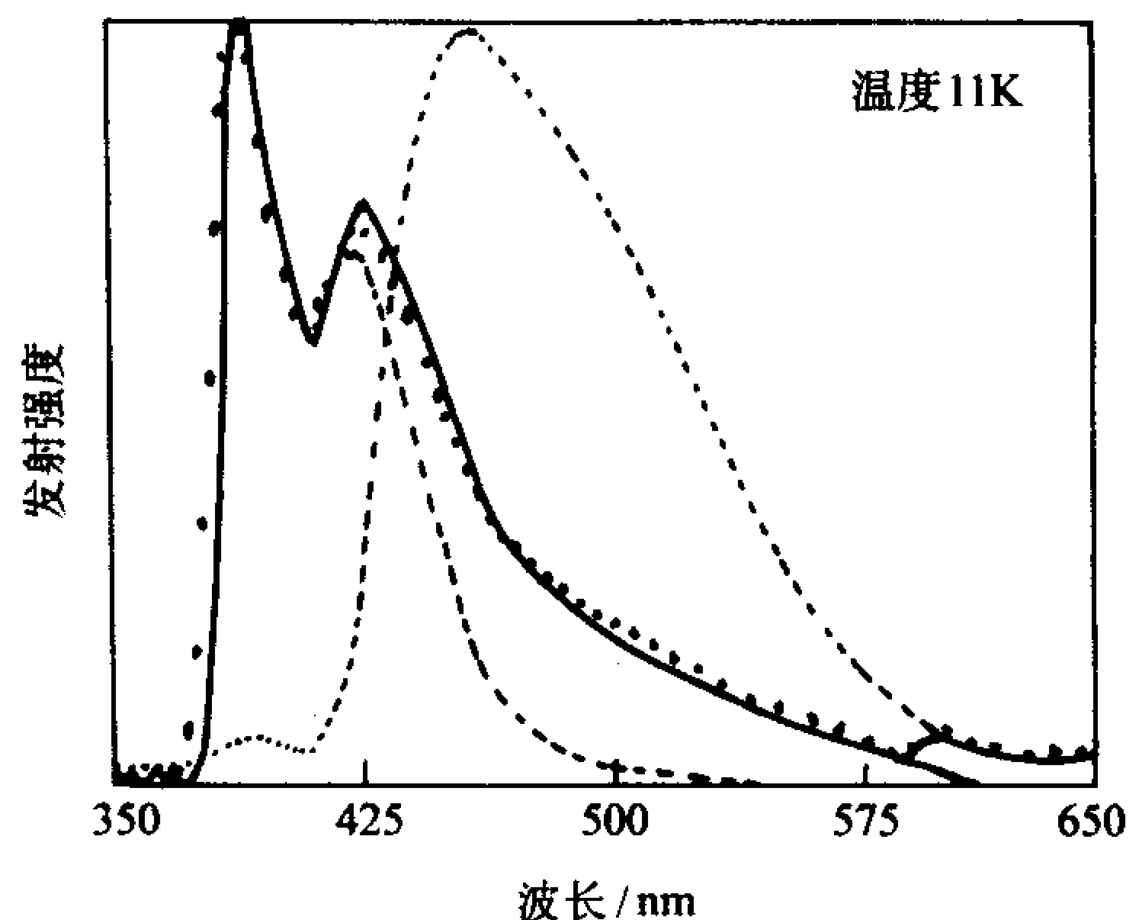


图 6.11-94 硅酸镥晶体γ射线和紫外线激发发射谱及 11 K 的 Ce_1 和 Ce_2 拟合图

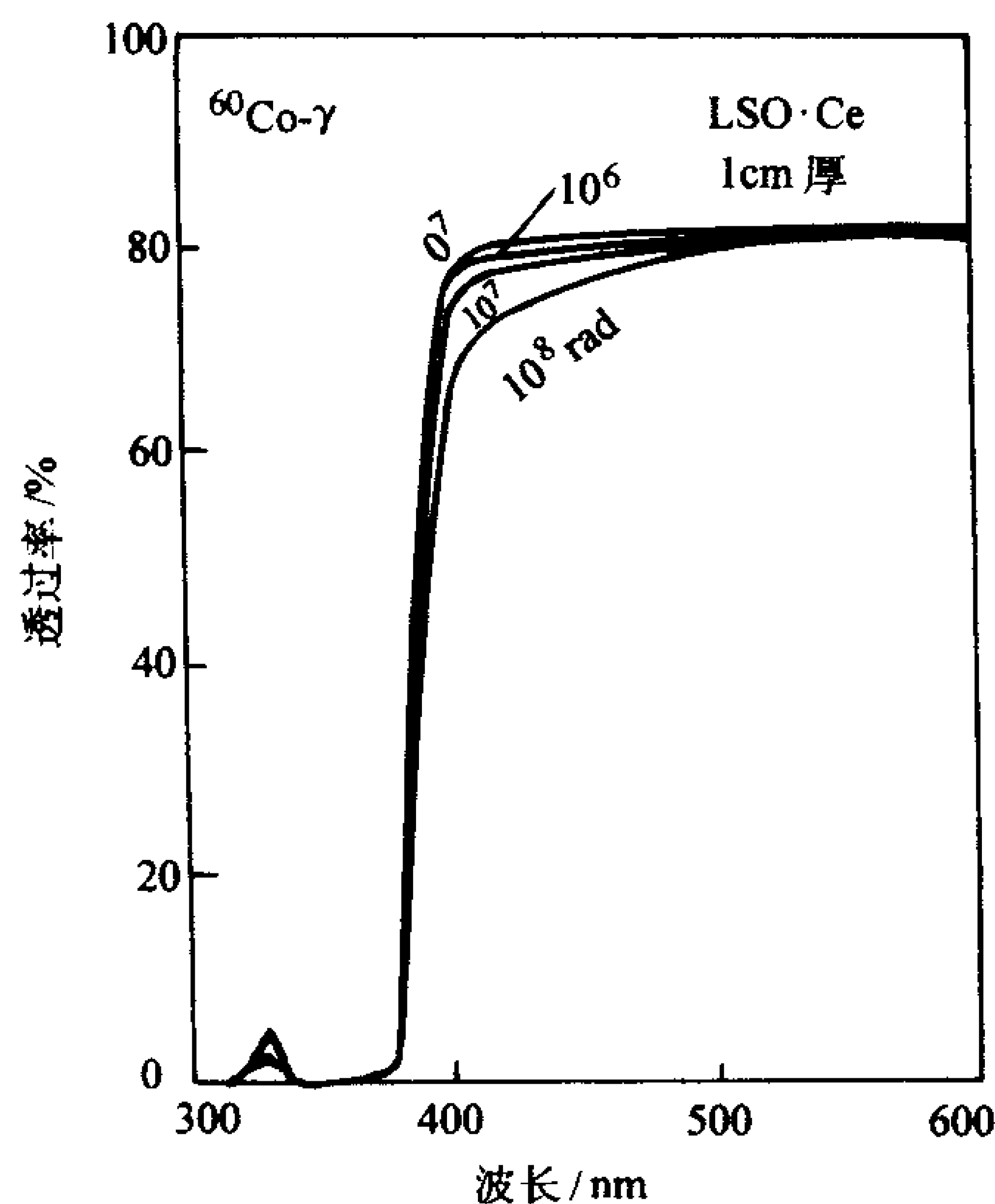


图 6.11-95 硅酸镥晶体的^{60}Co 射线的辐照损伤

(3) 本征的缺陷与余辉

P. Dorenbos 等对 LSO 晶体缺陷进行了研究，指出：在室温和 650 K 间有五处热释光峰，他认为：余辉是热释光引起的，是在 330 K 附近产生的，用汞灯照射 3 h，室温余辉可达 6150s，余辉是在热激发下，电子从电子陷阱脱俘，然后电子-空穴对复合在 420 nm 处发光。电子陷阱是由固熔杂质和晶体中的缺陷（氧空位等），及两价、四价或三价的 Ce 团簇，这些都会导致在 Ce 周围的氧离子形成特殊构型，从而捕获电子，D.W.Cooke 等对 YSO、LSO、GSO 研究表明：LSO 与 YSO 晶体相似，晶体中缺陷与掺 Ce 无关，而是与晶体结构有关。

9.2 LSO 晶体生长

LSO 晶体熔点为 2 000 ~ 2 100℃，属于高温晶体，常用的生长方长为提拉法、M，M，M（Modified Musatov Methods）和溶胶-凝胶方法。

(1) 提拉法

坩埚，通常采用 Ir 坩埚，需要用保护气氛，常用保护气氛为 N_2、Ar，流速为 1 L/min。

原料：SiO_2 在 1 000℃条件下干燥 10 h，再将 SiO_2 和 Lu_2O_3 按配比压成柱状。再置放坩埚中烧至 1 200℃，经过十小时的合成反应，熔化后再加 CeO_2。

晶体生长工艺参数

一般转速为 20 r/min。拉速为 0.5 ~ 2.0 mm/h，对不同直径的晶体其拉速和转速是各有不同的。另外，与炉膛的结构、保温情况、坩埚尺寸以及感应线圈的位置、温度梯度和温场分布都与晶体生长直接有关，保护气氛的流速也是重要的影响因素之一。

气氛的选择

气氛直接关系到抑制原料的挥发，保证按照化学计量比生长晶体，常用的气氛为 Ar（中性）。Ar + 2% H_2（还原）、Air（氧化），在这三种气氛下制备出硅酸镥粉末，在 Ar（中性）气氛中制备的 LSO 粉末荧光发射强度最高，Ar + 2% H_2 则次之，以 Air（氧化）气氛中制出的粉末其荧光发射强度最差。

掺质：掺 Ce 能导致 LSO 晶体发光，从对粉末样品测试的结果来看，掺 CeO_2 比掺 Ce_2O_3 的发光强度要大，由于 Ce 与 Lu 的原子半径不同，其分凝系数 $K = 0.22$，Ce 在晶体中的分布也是不均匀的。Ce 在晶体生长初期掺入量小于后期。Studenikin pavel Aleaeevich（Ru）等，采用 99.9%% Lu_2O_3 作原料，掺 WO_3、Ta_2O_5、$Ta_2O_5 + CeF_3$ 生长出的晶体与采用高纯原料（99.999%）生长出来的晶体比较，其光输出和光衰减时间相当。另外，用 Gd_2O_3、Y_2O_3 重掺质后（< 50%），得出一系列的异质同构 LGSO，LYSO 晶体，其发光波长、密度、熔点以及 Ce 的分布均发生了变化，对其性能有待进一步研究。

(2) M.M.M 生长法

该方法是采用热辐射屏来控制温度梯度，采用横向对称的温梯场来保证晶体结晶的均匀性与对称性，采用无旋转直接提拉法，生长的晶体达到 20 mm，晶体完整性好，在 400 nm 和 425 nm 处未见双峰效应。

(3) Sol-Gel 法

该方法是美国加州大学洛杉矶分校所采用的，首先用通过 40 目的金属镥粉末，在氮气氛条件下，82℃无水异丙醇液体中回馏 24 h，再加入 10^{-4} ~ 10^{-3} mol 的 $HgCl_2$，Lu 作为催化剂，将 TEOS 和 1%硝酸铈、无水异丙醇混合 3 ~ 5 d 后直接加入室温冷却的 Lu 醇盐中，通氮气，然后将混合物在室温下回馏 4 h，用离心机分离出硅酸镥溶液，在空气中或加入 pH 值为 1 的水凝胶形成，再加热到 1 200℃（1 h）后形成粉末，在 1 087℃的条件下晶出，晶粒为 1.5 mm × 2 mm × 0.85 mm ~ 1.6 mm × 6.1 mm × 0.75 mm，晶粒透明，其主要成分为 Lu_2SiO_5，含少量的 SiO_2。样品的闪烁性能与提拉法生长的晶体相近。该方法优点温度低，可控制化学计量，不足之处难以制作出有实用价值大晶体。

编写：仲维卓（中国科学院上海硅酸盐研究所）

第12章 宝石晶体

广义上的宝石是珠宝玉石的简称，泛指可加工成装饰品的原料及成品；狭义上的宝石是指具有美观性、耐久性和稀少性，粒度在3 mm以上的矿物单晶体及双晶体。

用于装饰的晶体可划分为天然宝石、合成宝石、天然玉石（多晶集合体）及合成玉石四类。

高档宝石即钻石、红宝石、蓝宝石、绿柱石和金绿宝石，充分体现了宝石的美观性、耐久性和稀少性，因而价格昂贵。人们一直积极研究寻找最佳的合成工艺，以获得在外观上与天然宝石相似的合成品。目前这五种高档宝石某些工艺的合成品在外观上完全可以与天然品相媲美，如不借助检测仪器和工具，肉眼很难区分。

中档宝石包括电气石、尖晶石、石榴石、橄榄石、海蓝宝石、锆石、黄玉、水晶和长石。这些宝石自然产出量大，价格不高，因而没有从宝石角度进行合成的需要，合成品的研究和生产是基于对功能晶体的需要而进行的。如合成水晶主要是作为压电晶体应用，合成石榴石（如掺钕钇铝石榴石）是中小型固体激光器的主要材料。

天然玉石中重要的品种有翡翠、软玉、绿松石、青金石、孔雀石、欧泊（胶体矿物）、玛瑙、蛇纹石玉等。目前，具有商业意义的合成玉石有绿松石、青金石、孔雀石和欧泊。这四种玉石的合成品均为化学沉淀法合成。

天然宝石和玉石的价格主要取决于它的稀少性，合成宝石、玉石的价格主要取决于生产成本，如焰熔法合成的宝石，目前生产周期短、成本低，所以价格低廉；助熔剂法和水热法合成的宝石，生产周期长，成本高，目前价格较高。

本章主要对上述所及宝石、玉石的天然品、改善品以及合成品作一概略介绍。

1 金刚石晶体

1.1 物理化学特征

化学组成：金刚石的化学成分为C，N和B是最重要的杂质元素，它们的含量和存在形式是金刚石分类的依据。天然金刚石分为$\mathrm{I_a}$型、$\mathrm{I_b}$型、$\mathrm{II_a}$型和$\mathrm{II_b}$型四种类型。

$\mathrm{I_a}$型金刚石N含量为0.1%~0.3%，呈细小片状存在于金刚石晶体中。98%的天然金刚石属于此类型。

$\mathrm{I_b}$型金刚石N含量较低，主要以顺磁性孤N的形式存在。天然金刚石中$\mathrm{I_b}$型约占1%，而绝大多数的合成金刚石为此型。

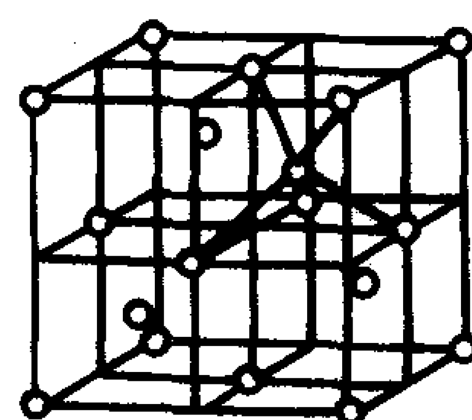
$\mathrm{II_a}$型金刚石不含N或含量低于0.001%，N以自由状态存在。该型在天然金刚石中含量很少，一般低于3%。

$\mathrm{II_b}$型金刚石含B，呈天蓝色，极少。优质钻石多属此类。

晶体结构：见图6.12-1a。空间群：O_h^7-Fd3m；$a_o=0.355\,95$ nm；$z=8$。结构中，1个碳原子与周围4个碳原子形成配位四面体，整个结构可视为以角顶相连接的四面体在三维空间周期重复。

晶体形态：常见单形有八面体、菱形十二面体，少见立方体和四六面体。由于熔蚀作用，晶体常呈浑圆状，见图6.12-1（b）。双晶依（111）最普遍，可形成接触双晶、星状穿插双晶、轮式双晶、环状双晶等。

物理性质：无色透明，一般为略呈深浅不同的黄色色调，少数为乳白色、浅绿色、天蓝色、粉红色、紫色、褐色、棕色、黑色。金刚光泽，高折射率，强色散。{111}解理中等，{110}解理不完全。莫氏硬度10。密度3.47~3.56 g/cm³，一般为3.52 g/cm³。


(a) 金刚石晶体结构

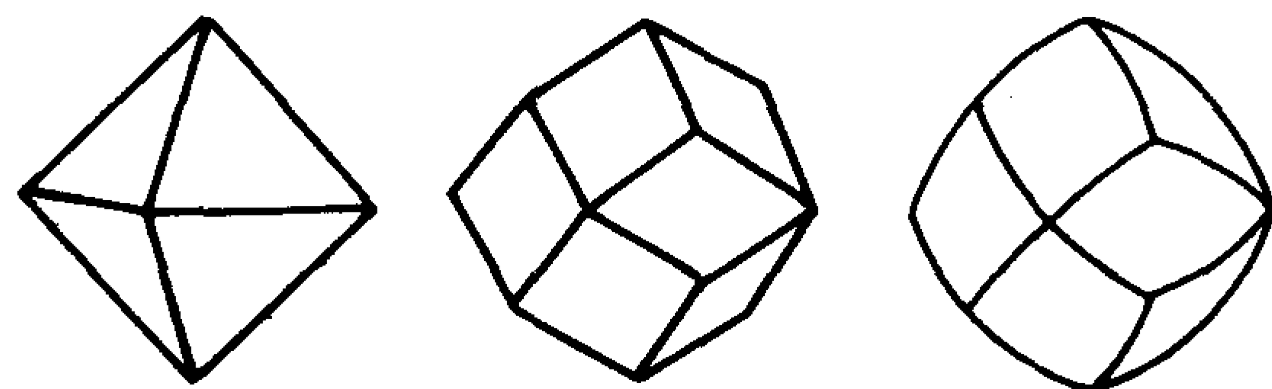

(b) 金刚石晶体形态

图6.12-1 金刚石晶体结构与晶体形态

六方晶系金刚石在自然界极少见，只有在俄罗斯乌拉尔曾发现过这种金刚石。六方金刚石空间群为$D_{6h}^4-P6_3/mmc$；晶格常数$a=0.252$ nm，$c=0.412$ nm；$z=4$。纤锌矿型结构，晶胞中碳原子的坐标为：(0, 0, 0)，(0, 0, 3/8)，(1/3, 2/3, 1/2)，(1/3, 2/3, 7/8)。

1.2 成因、产地

金刚石在高温、高压条件下形成，原生矿主要产于与超基性岩有关的金伯利岩和钾镁煌斑岩中，也可来自榴辉岩；在外生条件下，金刚石原生矿床经风化、搬运可形成砂矿。

世界90%以上金刚石产于澳大利亚、扎伊尔、博茨瓦纳、俄罗斯、南非、纳米比亚、安哥拉和巴西。此外，在中非共和国、加纳、塞拉利昂、利比里亚、坦桑尼亚、南美、中国等地也有金刚石产出。世界金刚石的产量不能满足市场需求，原料价格逐年上涨，钻石仍是最紧俏、最昂贵的宝石。

1.3 经济评价标准

钻石价格昂贵，世界上有统一的评价标准，评价的依据是重量（carat weight）、颜色（color）、净度（clarity）、切工（cut），即所谓的“4C”标准。

重量：在钻石的经济评价中，重量是首要因素。一般情况下，钻石的价值按重量的平方增长。

颜色：钻石的颜色主要为微带蓝的白色（无色）、白色（无色）、淡黄色、黄色。对此，各国均有相近的评价标准。无色钻石价格最高，价格最低的是黄色和咖啡色钻石。其他颜色如红色、粉红色、绿色、蓝色的钻石属珍品，则另外按质评价。

净度：根据钻石内部原有缺陷和加工过程中对钻石表面的损坏，对钻石进行净度分级。无瑕疵者，价格高，有瑕疵者价格低。

切工：钻石的切工包括款式和加工质量。款式一般分为圆多面型及其异型、阶梯型、玫瑰型和混合型四种，以标准

圆钻式为常用款式，见图6.12-2。标准圆钻式琢型保证由冠部刻面射入钻石的光线经全反射后从冠部刻面折射而出，从而增加钻石的亮度；同时，该琢型也可以充分表现钻石的色散效应，完美体现钻石特有的瑰丽。一般，刻面越多、越复杂，价格越高。加工质量是根据成品的对称性、加工光洁度和人为损伤等分为优、良、合格、差四级。

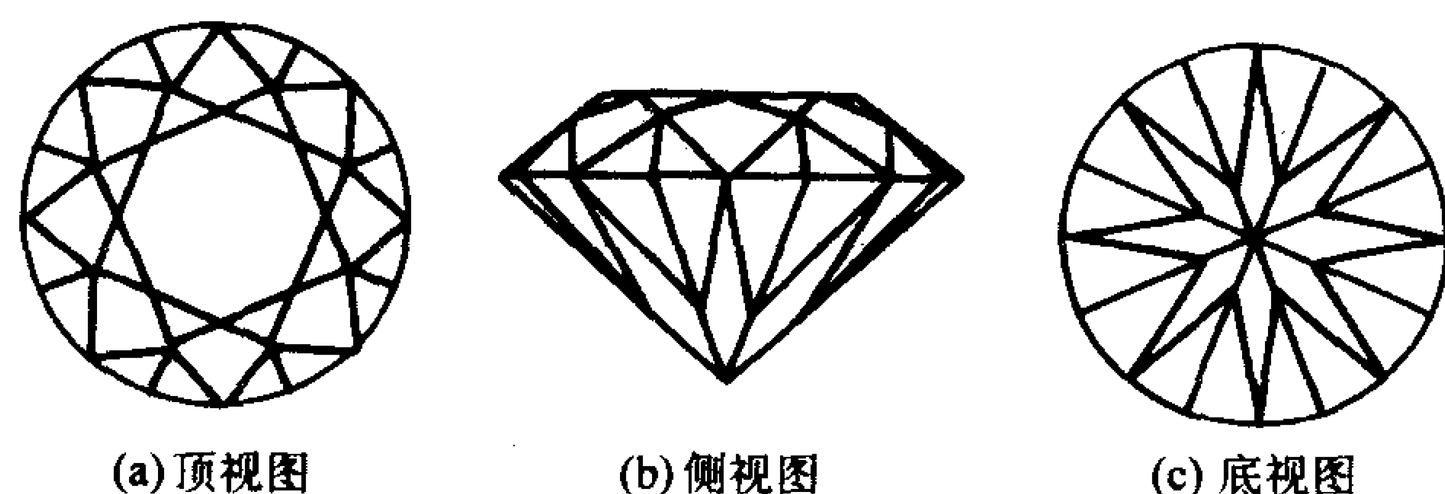


图6.12-2 标准圆钻式

1.4 质量改善

天然金刚石常含有固态包裹体，如金刚石微晶、透辉石、铬尖晶石、石墨等，有时还有烟雾状气液包裹体存在。另外，宝石级金刚石颜色理想者很少，彩色钻石更为稀少。为满足市场需求，对钻石颜色和质量的改善工作深受重视，得到了不断的发展。目前，对钻石的改善工艺已十分成熟，被广泛应用。

充填处理：钻石内部裂隙的存在，降低钻石的净度等级。可以在裂隙中注入某种玻璃物质，使其外观得到改善。

激光去杂质：使用较大功率的激光器，将激光聚集到钻石上，较高能量的激光使钻石局部气化，形成孔径为2.5～3.5 μm的小孔，至包裹体位置，使包裹体气化。然后，用与金刚石光学性质相似的物质充填留下的小孔，从而改善钻石的外观。

放射线辐照：用中子束、α粒子束、质子束、高能中子束、γ射线等各种放射线对钻石进行辐照。辐照破坏钻石部分晶格，形成无序区域及点缺陷，影响钻石对可见光的吸收，增加对某些波长光线的吸收，从而出现颜色。辐照的时间和剂量按所需要的颜色进行控制，辐照后的钻石常呈黄绿色、绿色、绿蓝色等。然后，对辐照品进行不同温度、不同气氛、不同时间的热处理，即可得到所需的颜色。一般可以得到黄色、绿色、橙色、浅蓝色、粉红色、淡紫色等颜色。

钻石镀膜：采用CVD方法在钻石表面形成金刚石多晶薄膜。在刻面钻石上外延生长一层蓝色的金刚石多晶膜，可以掩盖钻石本身微弱的黄色，提高钻石的价值。

高温高压处理：1999年美国通用电气公司和神马海外有限公司成功地将高净度、带褐色的钻石经高温高压处理后，去掉了颜色，极大地提高了钻石的颜色等级。而且，用这种方法处理后的钻石，颜色稳定，不会还原，外观上与天然优质钻完全一样。

1.5 合成金刚石

金刚石具有优异的力学、热学、光学、电学性质，在工业和高新技术领域具有广泛的应用。但天然金刚石的产量有限，而且质量又受自然条件的影响，因而人造金刚石的研究深受重视。

目前，人造金刚石的具体方法很多，按生长机制可归纳为直接法、触媒法和外延生长法；按合成技术特点可分为静压法、动压法和低压法。工业上采用的是静压触媒法和动压法，合成宝石级金刚石方法目前仅限于静压晶种触媒法。气相沉淀法是目前金刚石多晶制备的一类主要方法，可用于对钻石和其他宝石镀膜，以改善宝石的外观。

美国通用电气公司1970年采用静压晶种触媒法历时7天首次生长出5～6 mm的宝石级金刚石，晶体重约1克拉。以后，通过对晶体生长速率的研究，将克拉级宝石金刚石的生长时间缩短为几十小时。1988年该公司生长出首批克拉级超级金刚石，其热导率比天然Ⅱ$_a$型金刚石提高了50%。1992年随着生长工艺的提高，该超级金刚石的热导率达到天然Ⅱ$_a$型金刚石的2倍，重量达3克拉。

南非戴比尔斯公司1987年生长出重达11.14克拉金刚石单晶，1990年生长出14.3克拉的金刚石大单晶。

前苏联科学院西伯利亚分院1990年生长出7.5 mm、1.5克拉不同颜色的宝石级金刚石。

我国从事金刚石大单晶生长研究的单位主要有上海硅酸盐研究所、郑州磨料磨具磨削研究所、北京人工晶体研究所等。上海硅酸盐研究所1974年用金属薄膜法生长出优质金刚石大单晶，1977年生长出4 mm、0.29克拉的含硼半导体金刚石大单晶，1985年采用晶种触媒法生长出3.2 mm、0.2克拉的金刚石大单晶。

1.5.1 静压晶种触媒法合成宝石级金刚石

(1) 合成原理

人工合成金刚石，其本质是使非金刚石结构的碳相变为金刚石结构的碳。Bundy根据合成金刚石的实验数据、石墨和金刚石熔点的测定以及铟和锗的实验结果，在前人工作的基础上得到了一个较完整的碳 *P-T* 粗略相图，见图6.12-3。

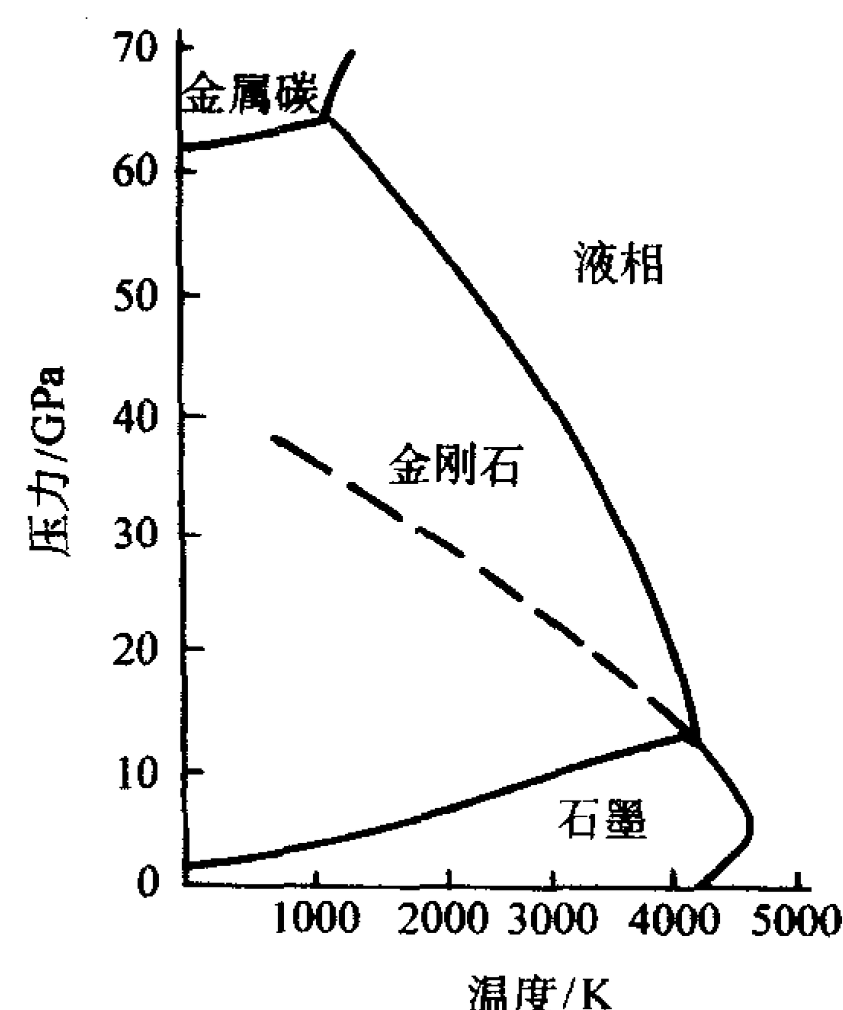


图6.12-3 碳的 *P-T* 相图

在触媒法中，通过压力、温度和触媒的复合激发作用，使碳质原料激发成sp^3型杂化状态，成为合成金刚石的碳源。晶种触媒法中，碳熔化于触媒金属中，在温度梯度的驱动下输运到温度较低的金刚石晶种上，缓慢沉积生长。

(2) 合成设备

静态高温高压生长晶体的设备由油压机系统、高压容器、加热系统和测试控制系统组成。

油压机系统要求在升压、卸压过程中具有高度的同步性、稳定性，能长时间保压，压力达到1.0×10^{10} Pa以上。

高压容器是静态超高压设备的核心部分，种类繁多，主要类型有两面砧式、四面砧式和六面砧式。实际用于合成金刚石的高压容器主要是年轮式两面砧高压容器和铰链式六面砧高压容器，其材质要求能承压4.9×10^9 Pa以上。

容器中所用的固体介质材料具有传压、密封、支持试样和压砧的作用，要求同时具有很好的耐高温、热绝缘和电绝缘性。一般选择叶蜡石作为介质材料。

容器中压力、温度的标定和控制是合成金刚石的重要技术。容器中压力的标定一般采用压力-负荷标定法，即在室温下测出铋、铊、钡、锡、铁、铅等金属在容器试样处的相变压力与油压机所消耗油压的关系。温度的标定一般采用温度-功率标定法，即在高压下测出容器中试样或发热体上热

电偶的电动势与加热元件消耗功率之间的关系。实验中要求加热和控制系统具有良好的稳定性，以精确控温、控压，保证晶体合成效果。

(3) 合成工艺

美国通用电气公司合成宝石级金刚石采用的是 Strong 等提出的实验研究方案。其基本思路是，在金刚石稳定区的温度、压力条件下，由中部高温供碳，在低温区利用晶种接受碳源生长。合成反应装置见图 6.12-4。

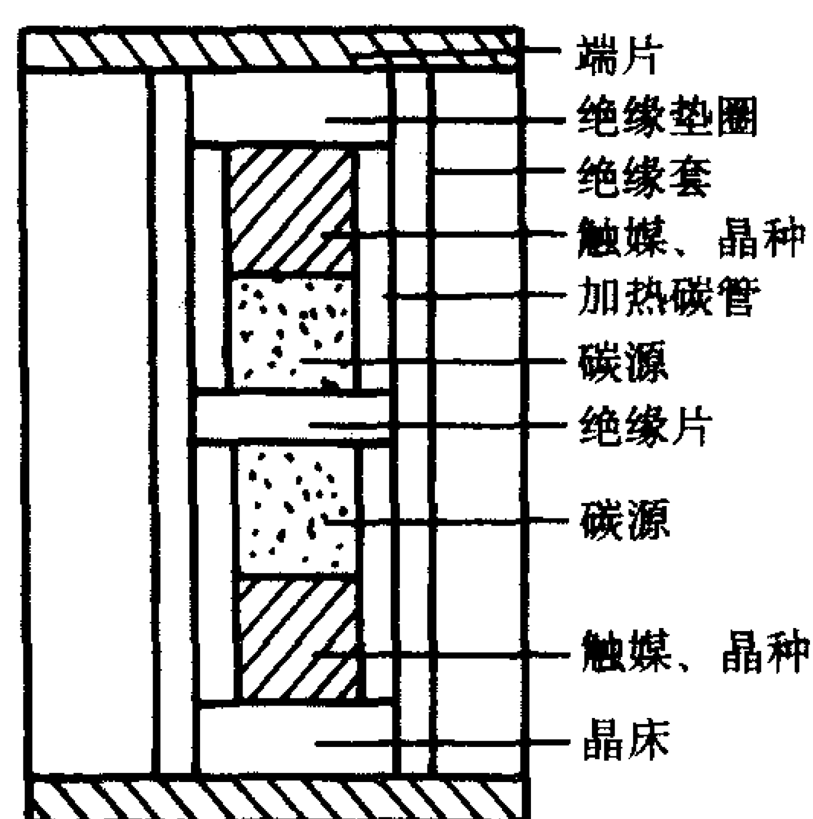


图 6.12-4　静压晶种触媒法合成金刚石装置

试样分上下两部分，两端放置晶种，晶种和碳源间放有镍、铁及其合金等金属触媒。当加热到 1 700℃时，触媒熔化，中心碳源区的碳不断溶解到触媒金属中。为保证接种质量，晶种金刚石应略熔一些，约 1 h 达到平衡状态，晶种停止熔化。保持中心区溶解的碳原子多于端部。在温度梯度和重力的作用下，在晶种上沉积、生长。生长一周的时间即可获得 5 mm、1 克拉的宝石级金刚石。

实验时加入适当的杂质，可以改变金刚石的颜色。如加入硼，可以使金刚石呈蓝色并具有半导体性质。

这种方法对实验条件要求十分严格，而且周期长、成本高，因此一直无法投入工业生产。近年，在实验室采用多晶种生长多粒优质金刚石大单晶获得成功。

1.5.2　气相外延生长制备金刚石多晶薄膜

外延法合成金刚石，主要是各种化学气相沉积（CVD）法，包括热解 CVD 法、等离子体 CVD 法、火焰 CVD 法、等离子体喷射 CVD 法等。

化学气相沉积法制备金刚石多晶薄膜的基本原理是通过加热、放电、激光辐照等方式激活所用的反应气体，气相碳源吸收能量后电子从低能态转移到高能态，促使碳原子及其基团形成 sp^3 型或其过渡型杂化状态，形成金刚石生长基元。

1）热解 CVD 法　热解 CVD 法是目前制备金刚石多晶薄膜最常用的方法之一，钻石和其他仿钻宝石镀膜即使用该方法。

一般，反应室采用石英玻璃管，基片支撑物由耐高温的金属制成，气相原料为含碳氢的低分子有机化合物和氢气。反应室抽真空后，气相原料从装置上部输入反应室，钨丝经直流稳压电源加热达 2 000℃以上，基片温度为 500～900℃，反应室的温度为 700～900℃，气压为 10^2 kPa。该条件可使基片上外延生长出金刚石多晶薄膜。

2）等离子体 CVD 法　等离子体 CVD 法包括直流等离子体 CVD、射频等离子体 CVD、微波等离子体 CVD 等几种方法。基本原理是把气相原料等离子化，形成等离子气体，其中所含的各种状态游离基促使在基片上沉积生长出金刚石多晶薄膜。

3）火焰 CVD 法　碳氢化合物气体与适量的氢气混合，燃烧时基片置于内焰部位，温度为 2 000～3 000℃，基片底部温度控制在 400～1 000℃，则内焰中的碳及多碳游离集团可以 100～180 μm/h 的速率在基片上沉积出金刚石多晶薄膜。

1.6　金刚石相似品

天然钻石非常稀少珍贵，而合成宝石级金刚石工艺条件十分复杂，成本居高不下，难以工业化生产，所以，钻石的各种代用品不断出现。钻石代用品中，既有天然矿物，也有人造晶体。主要有碳化硅、立方氧化锆、钇铝榴石、钆镓榴石、铌酸锂、钛酸锶、合成金红石、合成尖晶石、合成蓝宝石、锆石、锡石、榍石、闪锌矿、白钨矿、黄玉、水晶等。钻石的相似品只是在外观上与钻石相似，既具有较高的色散和无色透明的特点，但在热导率、折射率、双折射率、密度、硬度、包裹体、荧光性等方面与钻石有明显的不同，可以借助简单的工具和仪器加以鉴别，见表 6.12-1。

表 6.12-1　钻石及相似宝石的物理性质

宝石名称	折射率	色散度	密度/g·cm^{-3}	硬度
钻石	2.42	0.044	3.52	10
碳化硅	2.65～2.69	0.104	3.22	9.25
立方氧化锆	2.15～2.22	0.055	5.6～6.0	8.5
钇铝榴石	1.83	0.028	4.58	8.5
钆镓榴石	1.97	0.045	7.05	6
钛酸锶	2.41	0.190	5.13	5.5
锆石	1.93～1.99	0.038	4.69	7.5
合成金红石	2.61～2.90	0.280	4.2～4.3	6.5
锡石	2.00～2.10	0.071	6.95	6～7
榍石	1.90～2.03	0.051	3.52	5～6
合成蓝宝石	1.76～1.78	0.018	3.99	9
合成尖晶石	1.73	0.020	3.63	8
黄玉	1.619～1.63	0.014	3.56	8
水晶	1.544～1.553	0.013	2.65	7

立方氧化锆和碳化硅是目前最好的钻石代用品，应用也最为广泛。立方氧化锆（CZ）是一种优良的光学材料和激光基质材料，其折射率、色散和硬度与金刚石相近，用它加工成的刻面宝石与钻石极为相似，因而得到广泛的应用。作为钻石的代用品，立方氧化锆与钻石的最大差异是两者的热导率不同，立方氧化锆的热导率远低于钻石，因而用热导仪可以很容易地将两者加以鉴别。

α-SiC 是一种优异的半导体材料，其折射率、色散度、热导率、硬度、密度与钻石十分相似，外观上很像钻石，已取代立方氧化锆，成为最好的钻石代用品。

1.6.1　立方氧化锆

20 世纪初，Roff 和 Ebert 用高温 XRD 法研究了纯净的 ZrO_2 在高温下的相变，发现 ZrO_2 有 3 个晶相，即单斜相、四方相和立方相。立方氧化锆的稳定温度很高，为 2 750℃，不能用一般的晶体生长方法加以制备。1969 年法国科学家 Roulin 等用高频电源加热冷坩埚的方法得到了含稳定剂 Y_2O_3 12.5%（摩尔分数）的立方氧化锆小晶体。1972 年前苏联科学院列别捷夫固体物理研究所阿列克索诺夫领导的研究小组改进了 Roulin 的技术，生长出了较大的 CZ 晶体，并向美国及其他国家申请了专利。1976 年无色立方氧化锆晶体作为钻石的代用品投入宝石市场，并迅速取代了钇铝榴石、钆镓榴石、钛酸锶、金红石等其他钻石代用品。

我国于1982年开始研究，很快获得成功，并于1983年开始投产，目前已是大量提供CZ宝石晶体的国家之一。

(1) 成分、结构、物理性质

化学组成：宝石用立方氧化锆含 ZrO_2 90%（摩尔分数），Y_2O_3 稳定剂10%（摩尔分数）。如 Y_2O_3 含量过少，则会有四方相产生而呈现乳白色混浊状；Y_2O_3 含量过多，晶体硬度降低而且容易带黄色，并增加成本。

晶体结构：空间群为 $Fm3m$，晶胞参数 $a=0.5147$ nm，$z=4$。晶体结构与 CaF_2 结构相似。Zr^{4+} 占据 Ca^{2+} 相应的位置，分布在立方晶胞的角顶与面中心；O^{2-} 占据 F^- 相应的位置，见图6.12-5a。也可视为 Zr^{4+} 呈立方最紧密堆积，O^{2-} 占据所有四面体空隙，见图6.12-5b。

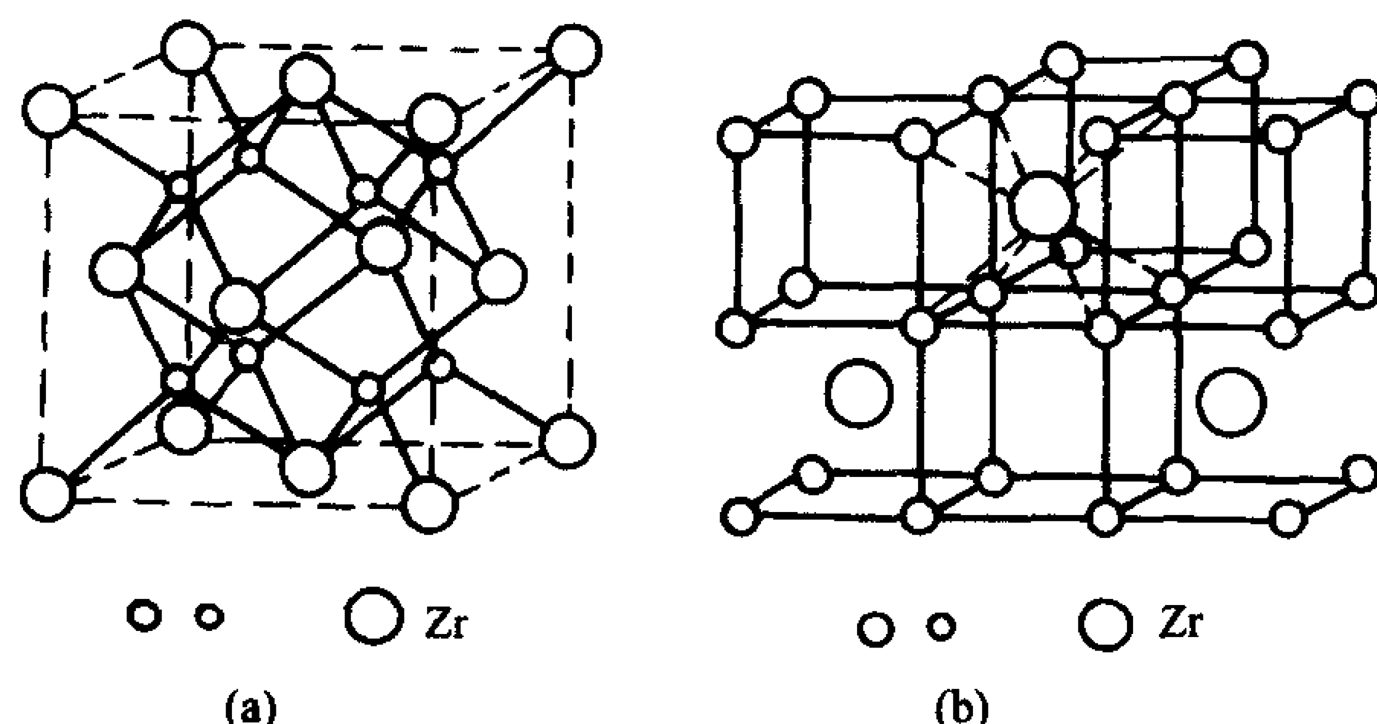


图6.12-5 立方氧化锆晶体结构

物理性质：莫氏硬度8.5左右；密度一般在5.9~6.0 g/cm³ 之间；折射率2.16~2.22，色散0.055；无色透明晶体在400~600 nm范围内有良好透过率，掺Nd、Pr、Er及蓝色、绿色晶体有特征的吸收光谱。

(2) 晶体生长

原料要求：生长宝石用晶体，所用 ZrO_2 粉纯度可以从工业纯度到分析纯的各种等级；原材料 TiO_2、Fe_2O_3、NiO 等杂质的含量要求较严，一般应小于0.01%，以确保晶体不带黄色，透明度好。稳定剂 Y_2O_3 要求纯度较高，一般为3N~3N5级。彩色立方氧化锆晶体的生长需加入着色剂，见表6.12-2。

表6.12-2 着色剂与立方氧化锆晶体颜色

着色剂	着色剂含量(质量分数)/%	晶体颜色
Ce_2O_3	0.15	红色
Pr_2O_3	0.1	黄色
Nd_2O_3	2.0	紫色
Ho_2O_3	0.13	淡黄色
Er_2O_3	0.1	粉红色
V_2O_5	0.1	黄绿色
Cr_2O_3	0.3	橄榄绿色
Co_2O_3	0.3	深紫色
CuO	0.15	淡绿色
$Nd_2O_3+Ce_2O_3$	0.09+0.15	玫瑰红色
Nd_2O_3+CuO	1.1+1.1	淡蓝色
Co_2O_3+CuO	0.15+1.0	紫蓝色
$Co_2O_3+V_2O_5$	0.08+0.08	棕色

生长过程：高频冷坩埚法生长立方氧化锆晶体过程见图6.12-6。将 ZrO_2 和 Y_2O_3 按9:1 mol比例配料，加入相应着色剂，混合均匀。将混合好的原料装入冷坩埚中，上部放少量金属锆片。接通电源，进行高频加热，原料开始熔化，同时通入冷水冷却，使外层不熔。冷坩埚内原料熔化后，稳定熔体30~60 min。让坩埚慢慢下降，由于下部通水冷却，在熔体底部开始结晶。根据几何淘汰率，一部分有生长优势的晶核迅速长大，发育成较大的晶块。生长结束后，慢慢降温使晶体退火一段时间，然后停止加热，自然冷却到室温。取出晶块，轻击即可分离出单晶体。

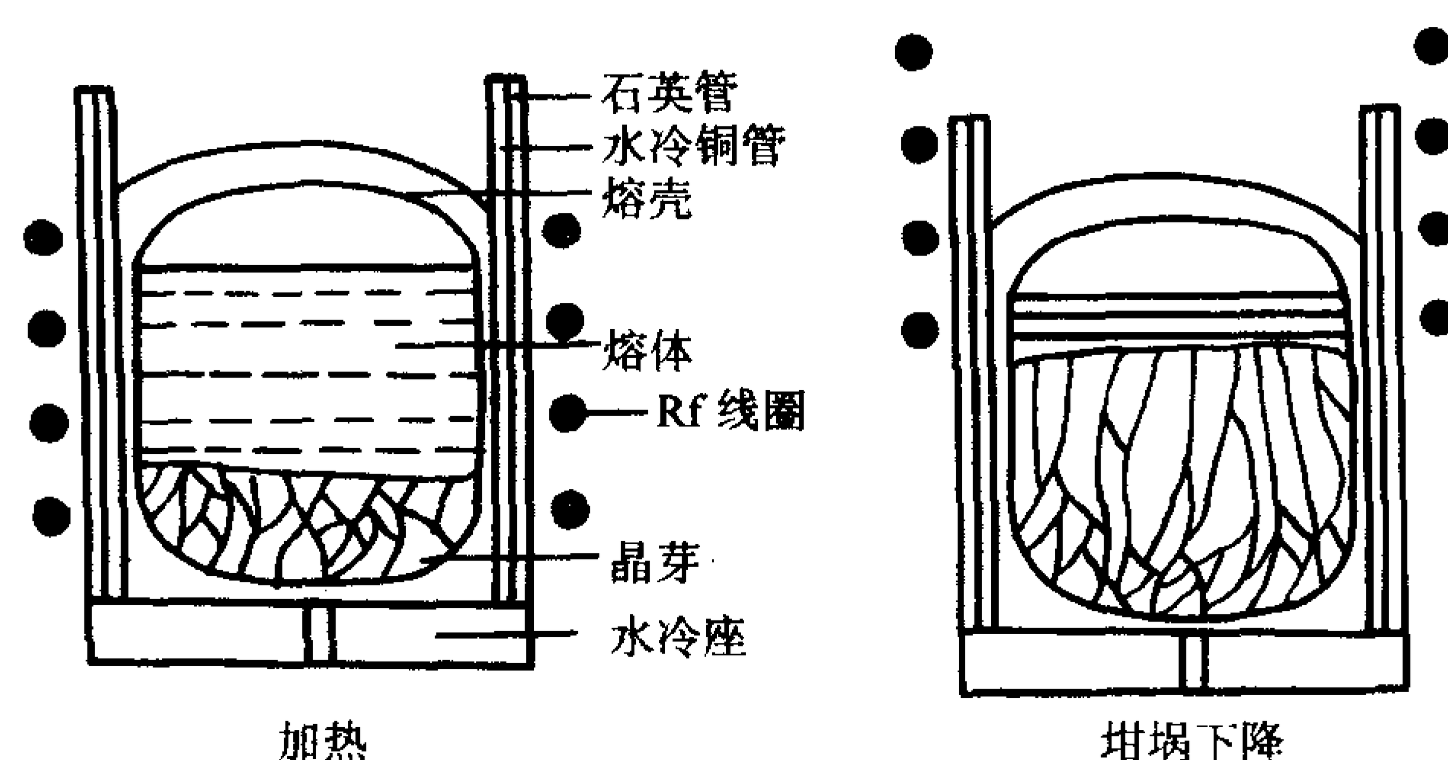


图6.12-6 冷坩埚法生长立方氧化锆晶体示意图

1.6.2 碳化硅

1893年，Edward G. Acheson 试图通过对碳和黏土放电生长金刚石，结果偶然制备了碳化硅。由于SiC的硬度很大，被大量地作为磨料。

碳化硅结构单元层的叠置顺序变化丰富，具有150多种多型变体。目前，只有α-SiC的4H和6H型可以长成无色透明的大单晶。β-SiC为3C型，晶体结构与钻石更相近，但不能长成大单晶，且带有黄色。

碳化硅单晶体的生长技术已获得成功。宝石级碳化硅材料最早由Cree ResearchInc生产，并由C3公司销售。1987年已生长出直径12 mm、厚6 mm宝石级6H型碳化硅单晶体，1994年生长出的6H型宝石级碳化硅单晶体直径达50 mm。但由C3公司销售的近于无色的宝石级6H型碳化硅单晶体的生产细节尚未公布。

Lely的种晶升华法生长碳化硅单晶始于1955年，成熟于1990年。该方法的基本原理是，密封加热SiC原料粉末至2500℃，使其升华，然后在种晶上重结晶，生长出SiC单晶。

2 刚玉类晶体

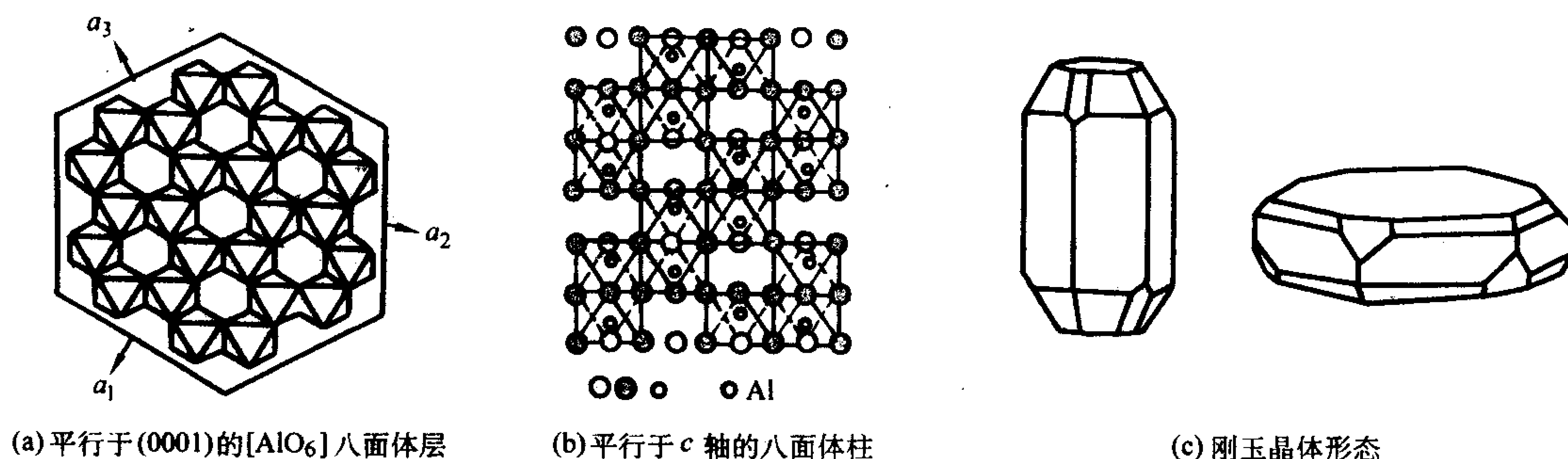
红宝石和蓝宝石都属于宝石级刚玉矿物晶体。红宝石因红色而得名，蓝宝石泛指除红宝石以外其他不同颜色的宝石级刚玉。

2.1 天然红宝石、蓝宝石

2.1.1 物理化学特性

化学组成：Al_2O_3，纯净者无色，红色含Cr，蓝色含Fe和Ti，绿色含Co、Ni，黄色含Ni，不同微量致色离子导致不同的颜色。

晶体结构：空间群为 $D_{3d}^6-R\bar{3}c$；$a_h=0.477$ nm，$c_h=1.304$ nm；$z=6$。结构中 O^{2-} 作六方最紧密堆积，堆积层垂直于三次轴，Al^{3+} 充填于其中2/3的八面体空隙；垂直于 c 轴方向上 [AlO_6] 八面体共棱连接成层，见图6.12-7a；平行于 c 轴方向上 [AlO_6] 八面体以共面或共角顶方式连接，构成两个实心 [AlO_6] 八面体和一个由 O^{2-} 围成的空心八面体相间排列的柱体，见图6.12-7b；[AlO_6] 八面体沿 c 轴方向呈三次螺旋对称。



(a) 平行于(0001)的[AlO_6]八面体层　(b) 平行于 c 轴的八面体柱　(c) 刚玉晶体形态

图 6.12-7　刚玉晶体结构与形态

晶体形态：晶体多呈腰鼓状、柱状，少数为板状，见图6.12-7c。晶面上常出现几组相交的条纹。主要单形有：六方柱 $\{11\bar{2}0\}$，六方双锥 $\{22\bar{4}1\}$、$\{22\bar{4}3\}$、$\{11\bar{2}1\}$、$\{14, 14, \bar{28}, 3\}$，菱面体 $\{10\bar{1}1\}$，平行双面 $\{0001\}$。常依 $(10\bar{1}1)$ 成聚片双晶；少数依（0001）成双晶。

物理性质：红宝石呈红色、粉红色，蓝宝石呈靛蓝色、蓝色、浅蓝色、无色、绿色、黄色等颜色。透明至半透明，折射率 1.762 ~ 1.770，双折射率 0.008 ~ 0.010，色散度 0.018，莫氏硬度 9，密度 3.95 ~ 4.10 g/cm^3，常沿双晶面形成裂理。

2.1.2　成因、产地

刚玉晶体多产于高温、富 Al 贫 Si 的环境。矿床主要成因类型有区域变质型、接触交代型、岩浆型、伟晶岩型及砂矿型。

红宝石主要出产国有缅甸、柬埔寨、斯里兰卡、泰国，蓝宝石主要出产国有澳大利亚、泰国、缅甸、斯里兰卡、柬埔寨和中国。

2.1.3　经济评价

1）透明红宝石、蓝宝石　红宝石和蓝宝石经济评价的首要因素是颜色，其次是重量、透明度和净度。

红宝石以血红色最佳，其次为鲜红、粉红、紫红、深紫红色。蓝宝石以微带紫的矢车菊蓝色为上品，其次为深蓝色、浅蓝色、绿色、黄色、灰蓝色。金黄色蓝宝石和橙色蓝宝石在自然界非常少见，又很美丽，因而十分珍贵。红宝石不仅产量少，颗粒也较小，1 克拉左右晶体较常见，超过 5 克拉的红宝石十分罕见，迄今世界上最大的红宝石重 3 450 克拉，产于缅甸。与红宝石相比，蓝宝石不仅产量多，颗粒也较大，几克拉至几十克拉的较常见，超过 100 克拉的优质蓝宝石少见，1 000 克拉以上的蓝宝石为罕见的珍品。目前世界上最大的蓝宝石重达 19 公斤，产于斯里兰卡。1935 年在澳大利亚昆士兰州发现的一块蓝宝石原石重 2 302 克拉，位居第二。1929 年发现于缅甸的一粒优质蓝宝石晶体重 951 克拉，位居第三。刻面型红宝石、蓝宝石的透明度和净度越高，价值也越高。

2）星光红宝石、蓝宝石　天然产出的刚玉晶体常含有包裹体。受晶体结构的控制，当三组细小的针状包裹体或管状空隙在（0001）平面内互成 120°夹角分布时，可能使宝石具有星光效应。具有星光效应的宝石加工成弧面型，其底面垂直于光轴方向。

优质星光宝石，要求在单色光下星光明显、居中，星线完整。

2.2　人工改善

优质天然红宝石、蓝宝石十分稀少珍贵，多数带有各种缺陷，因而需要进行人工改善。刚玉宝石的人工改善主要有热处理、辐照处理、热扩散处理和充填加色处理四种方法。

1）热处理　热处理法广泛应用于刚玉宝石的改善。通过热处理，可以改变宝石的颜色，增加透明度。热处理后的刚玉宝石性能很稳定，外观上与优质天然宝石无异。

含 Fe^{2+} 的蓝宝石呈无色或略带绿色调，通过1 500℃ 以上的高温氧化处理，可将其中的 Fe^{2+} 转变为 Fe^{3+}，使蓝宝石变为黄色或深黄色。

含 Fe^{2+} 和 Cr^{3+} 的蓝宝石呈粉红色，经过加热处理，Fe^{2+} 转变为 Fe^{3+}，宝石变成橘红色。

含 Fe^{2+} 和 Ti^{4+} 的蓝宝石，如果其中的 Ti^{4+} 以 TiO_2 形式存在，则呈现浅色或无色。通过 1 500℃以上高温还原加热，使 TiO_2 以固溶体的形式存在于刚玉中，电荷在 Fe^{2+} 和 Ti^{4+} 之间的转移形成从黄色到红色的吸收带，使宝石呈现蓝色。

红宝石中存在 Fe 和 Ti 杂质，使宝石颜色带有紫色调和蓝色调。热处理可以改变这些杂质的赋存状态，使宝石呈现鲜艳的红色。

针状金红石包裹体在刚玉中定向、均匀分布，可以使宝石呈现明显的星光效应；反之，如果金红石包裹体的结晶、分布不均匀，就会直接影响宝石星光效应的质量，甚至使宝石不具有星光效应，而且透明度较差。针对这种质量较差的宝石，可以通过热处理，或者增加其透明度，或者改善其星光效应。1 600℃以上的高温加热使 TiO_2 转化为 Ti_2O_3，并与 Al_2O_3 形成固溶体，然后迅速冷却，使 TiO_2 来不及析出，借此可以提高宝石的透明度。也可以对宝石进行 1 600℃以上充分的高温加热，再缓慢降到 1 500 ~ 1 100℃，恒温一段时间，使 TiO_2 重新析出，并定向排列，从而改善宝石的星光效应。

2）辐照处理　刚玉宝石经过放射性辐照，一般可以产生黄色色心，使宝石的颜色发生改变。例如，粉红色含铬刚玉经辐照处理可变成桔黄色，蓝色宝石辐照后变成绿色。刚玉宝石的色心不稳定，500℃以上的热处理即可消除。

3）热扩散处理　高温条件下，某些致色离子可以扩散的方式进入宝石晶格，改变宝石中致色元素的种类、含量和配比，使宝石的颜色得到改善。

首先将刚玉宝石的加工成品置于含致色元素无机化合物的扩散介质中，然后高温加热，使致色离子扩散到宝石中去，在宝石表面形成厚度为 0.1 ~ 1 mm 的扩散层，最后对宝石重新进行轻微的抛光处理。经过以上处理，可使浅色刚玉宝石的颜色变深。如，560 ~ 750℃引入 Fe_2O_3 和 TiO_2 可使浅色蓝宝石颜色变深，浅色红宝石 1 750℃引入 Cr_2O_3 和 TiO_2 后颜色可变得鲜艳而均匀。

4）充填加色处理　充填加色处理主要用于红宝石的改善。例如，对裂隙较发育的天然红宝石，充填无色石蜡等物质，可以掩盖裂纹的存在。还可以将宝石加热后淬冷，形成大量微细裂纹，再充填以加红色染料的稳定矿物油，使宝石在外观上与优质红宝石无异。

2.3　合成刚玉

刚玉晶体的具体合成方法较多，主要有焰熔法、提拉

法、导模法、浮区法、助熔剂法、水热法等。因为作为宝石晶体，更侧重于其颜色、包裹体特征与天然宝石的相似性，所以助熔剂法和水热法生长刚玉宝石晶体一直是人们关注的重点。

2.3.1 焰熔法合成刚玉晶体

焰熔法是利用氢氧焰所产生的高温使疏松的原料粉末熔化并下落在一个冷却的结晶杆上结晶成单晶。利用焰熔法可生长各种刚玉宝石，包括无色蓝宝石（白宝石）、各种彩色蓝宝石、红宝石、星光红宝石和星光蓝宝石。该方法的工艺流程可简要分为以下几方面：

1）粉料的制备 生长无色蓝宝石的粉料 γ-Al_2O_3 极为疏松，由铝铵矾[$Al_2(NH_4)_2(SO_4)_4\cdot24H_2O$]在约 980℃高温下焙烧 2 h 热解制得。生长彩色刚玉宝石的粉料是在铝铵矾中加人适量着色剂，再经脱水焙烧制得。粉料中着色剂的种类和含量与刚玉晶体的颜色关系见表 6.12-3。

表 6.12-3 彩色刚玉宝石的掺质与颜色

颜色	着色剂	掺入量（摩尔分数）/%	试 剂
浅红	Cr_2O_3	0.01～0.05	TiO_2:$(NH_4)TiFe$、$TiOSO_4\cdot2H_2O$ V_2O_5:NH_4VO_3 Cr_2O_3:$(NH_4)_2Cr_2O_7$ Fe_2O_3:$NH_4Fe(SO_4)_2\cdot12H_2O$、$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2\cdot6H_2O$ Co_3O_4:$Co(NO_3)_2\cdot6H_2O$ NiO:Ni $(NO_3)_2\cdot6H_2O$、Ni $SO_4\cdot7H_2O$
桃红	Cr_2O_3	0.1～0.2	
深红	Cr_2O_3	2～3	
黄色	NiO	0.5～1.0	
金黄色	Cr_2O_3 NiO	0.01～0.1 0.5～1.0	
橙黄色	Cr_2O_3 NiO	0.2～0.5 0.5	
绿色	Co_3O_4 V_2O_5 NiO	1.0 0.12 0.3	
变色	V_2O_5	3～4	
蓝色	Fe_2O_3 TiO_2	0.1～0.5 0.1～0.3	
紫色	Cr_2O_3 Fe_2O_3 TiO_2	0.3 0.5 0.3	

制备生长星光刚玉宝石的粉料，需要在铝铵矾中加入着色剂的同时，再加入 0.1%～0.3%的 TiO_2。

2）晶体生长 焰熔法生长刚玉晶体的成晶率与晶体的生长取向有密切关系，生长轴与光轴的夹角在 60°～70°之间时，成晶率最高。

生长白色蓝宝石时，控制氢氧流量比为 2.0～2.5；生长红宝石，控制氢氧流量比在 2.8～3.0 之间；生长蓝宝石，为避免着色剂向晶体表面扩散，应控制氢氧流量比在 3.6～4.0之间，保证径向处于均匀的还原气氛，同时适当提高生长速度。

3）晶体退火处理 氢氧焰温度高，料粉熔融时间短，晶体生长界面附近的温度梯度大，造成宝石的热应力非常大，宝石晶体很容易沿光轴和生长轴所决定的劈裂面裂开，因此，焰熔法生长的刚玉晶体需要退火处理。

透明刚玉晶体退火，需缓慢升温至 1 800℃以上，恒温 2 h 左右，再缓慢降至室温。

星光红宝石和星光蓝宝石晶体的退火处理十分重要，因为焰熔法合成刚玉晶体冷却速度快，Ti^{4+} 以类质同象的形式占据晶格中 Al^{3+} 的位置，宝石外观均一透明，无星光效应。经过 1 100～1 500℃ 的退火处理，可促使 TiO_2 出溶，以针状金红石析晶的形式在刚玉晶体六方柱结构上规则分布，使宝石产生星光效应。

2.3.2 助熔剂法合成刚玉晶体

助熔剂法生长刚玉宝石晶体的主要方法是缓冷法，其最成功的技术是同时采用加速旋转坩埚搅拌和底部冷却的方法。

目前，生长红宝石晶体所用的助熔剂体系有：Li_2O-MoO_2-PbF_2（或 PbO）、Bi_2O-PbF_2（或 PbO）-La_2O_3、Na_3AlF_6、Li_2O-WO_2-PbF_2（或 PbO）等。采用的助熔剂不同，生长工艺条件也不同，一般生长温度在 1 000～1 300℃之间。

助熔剂法生产的刚玉晶体比焰熔法生长的刚玉晶体质量好，但晶体尺寸较小，且生长速度慢，生长周期长。

2.3.3 水热法合成红宝石晶体

Laudise 和 Ballman 1958 年研究发现，刚玉粉晶在 Na_2CO_3-Al_2O_3-H_2O 体系中可以稳定生长。1961 年 Laudise 和 Nielsen 报道了水热法生长过程中温度和压力对刚玉晶体生长的影响，实验中用 $Na_2Cr_2O_7$ 作着色剂，高压釜采用银衬套，成功地生长出优质红宝石晶体。

水热法生长红宝石晶体采用温差法。营养料为分析纯 Al_2O_3，着色剂为 $K_2Cr_2O_7$ 或 $Na_2Cr_2O_7$，矿化剂为 1.50M 的 $NaHCO_3$-$KHCO_3$ 混合溶液，充填度 80%。高压釜采用银或铂衬套进行保护，以防止釜体腐蚀和晶体污染。溶解区的温度应大于 500℃，以保证 Cr_2O_3 稳定相的存在，结晶区的温度大于 470℃，温差控制在 30～40℃之间。

水热法生长红宝石，与晶体的自然生长条件相似，因而生长出的红宝石与天然红宝石十分相像。

提拉法、导模法和浮区法生长的刚玉晶体质量较高，材料内部过于洁净，不适合用作宝石晶体，主要作为功能材料加以应用。

3 绿柱石晶体

绿柱石类宝石品种较多，其中祖母绿和海蓝宝石是最主要的两种宝石。

祖母绿是一种含铬的绿柱石，其颜色碧绿苍翠，与钻石、红宝石、蓝宝石、金绿宝石并称五大名贵宝石。

海蓝宝石是一种含铁的天蓝色绿柱石，属中档宝石。

其他绿柱石类宝石还有含铯、锂或锰的粉红色绿柱石，含高价铁的金黄色、淡柠檬黄色绿柱石，含钛铁矿包裹体具有星光效应的绿柱石等。

3.1 天然绿柱石

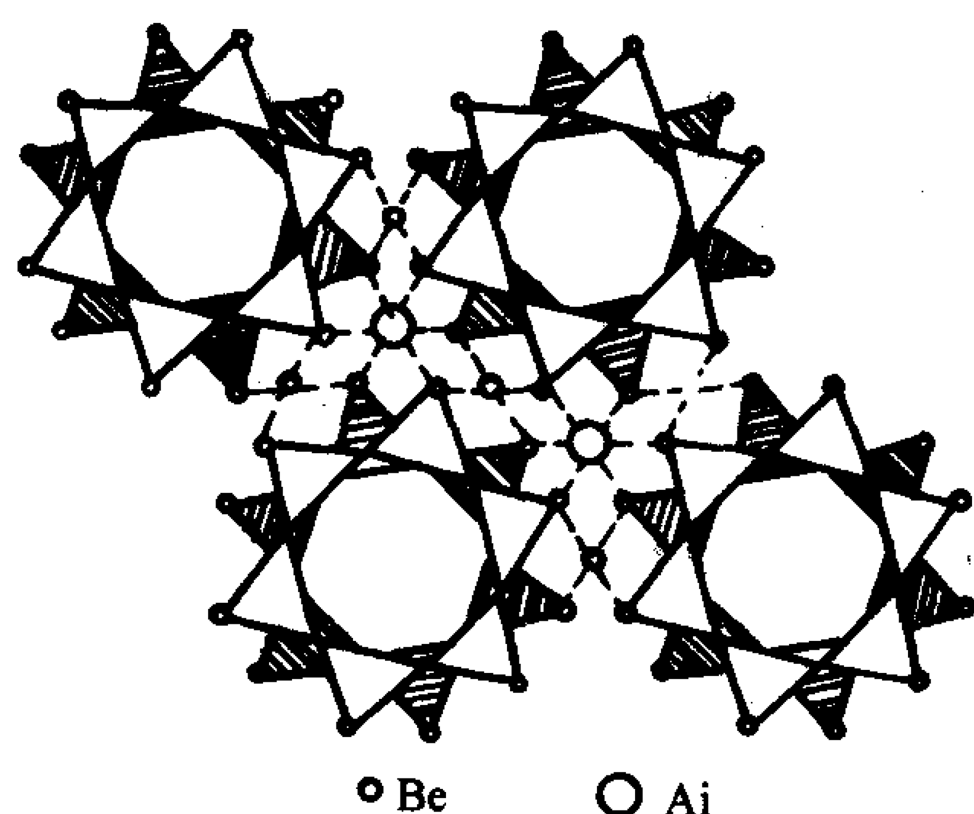
3.1.1 物理化学特征

化学组成：$Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$，可含 Na、K、Li、Cs、Rb 等碱金属。

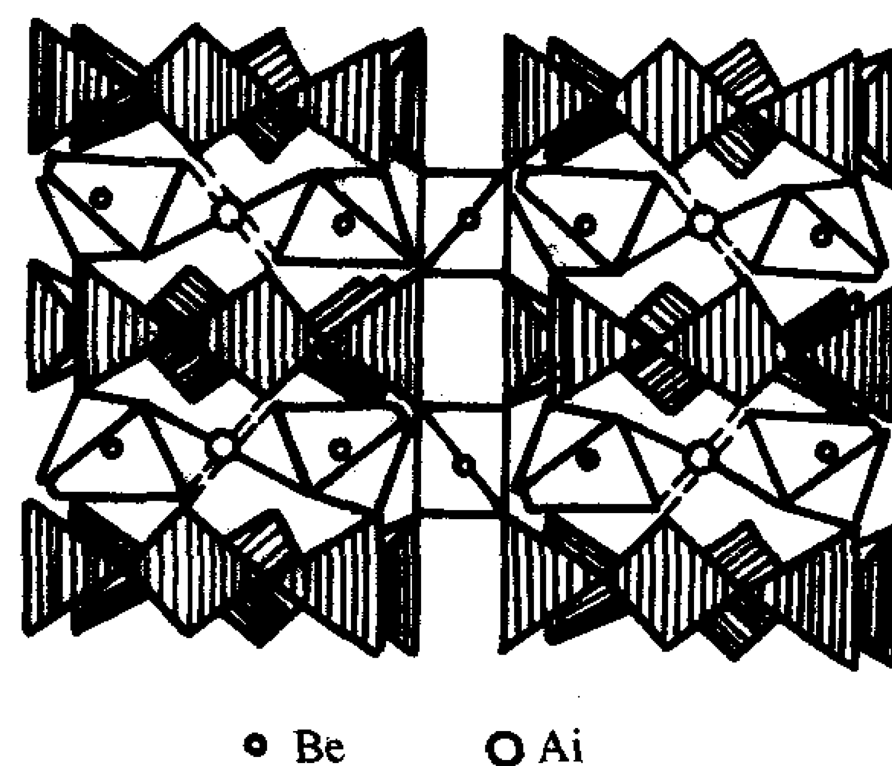
晶体结构：空间群 $D^2_{6h}-P6/mcc$；$a_o=0.918\ 8$ nm，$c_o=0.918\ 9$ nm；$z=2$。绿柱石晶体结构见图 6.12-8。晶体结构为硅氧四面体组成的六方环垂直于 c 轴平行排列，上下 2 个环错动 25°，由六配位 Al^{3+} 和四配位 Be^{2+} 连接；环中心平行 c 轴有宽阔孔道，可以容纳 K^+、Na^+、Cs^+、Rb^+ 及水分子。

晶体形态：多呈长柱状，富含碱金属的晶体呈短柱状或板状。常见单形为六方柱 {10$\bar{1}$0}、平行双面 {0001}，其次为六方双锥 {11$\bar{2}$1}、{10$\bar{1}$1}、{11$\bar{2}$2} 和六方柱 {11$\bar{2}$0} 等。

物理性质：绿柱石的颜色与所含的杂质有关，纯净的绿柱石无色透明，含 Fe^{2+} 晶体呈蓝色，含 Cs^+ 晶体为粉红色，黄色绿柱石含 Fe^{3+} 和 Cl^-，祖母绿含 Cr^{3+}。透明至半透明，玻璃光泽，折射率 1.56～1.59，双折率 0.004～0.009。莫氏硬度 7.5～8。密度 2.6～2.9 g/cm³。{0001} 解理不完全。



(a) 绿柱石沿[0001]方向投影



(b) 绿柱石平行 c 轴投影

图 6.12-8 绿柱石晶体结构

3.1.2 成因、产地

祖母绿主要产于热液蚀变超基性岩和低温热液方解石脉中，主要产地有哥伦比亚、巴西、美国、俄罗斯、挪威、奥地利、埃及、坦桑尼亚、赞比亚、马达加斯加、津巴布韦、南非、印度、巴基斯坦、阿富汗、澳大利亚等国家。

海蓝宝石主要产于花岗伟晶岩中，主要产地是巴西，其次为美国、俄罗斯、马达加斯加、缅甸、西南非、津巴布韦、印度、中国等均有出产。

3.1.3 经济评价

祖母绿按颜色、透明度、包裹体、裂隙、重量等进行质量分级。优质祖母绿颜色为深翠绿、翠绿或蓝绿色，玻璃光泽，透明，没有或极少包裹体，无裂纹，重量在 2～3 克拉以上。海蓝宝石产出较多，纯净无裂纹且大粒宝石较常见，优质品为蓝色。颜色较深的绝绿柱石和金黄色绿柱石稀少珍贵。无色绿柱石一般作为铍的矿石矿物。

3.2 人工改善

天然产出的优质祖母绿过于稀少，目前国际国内市场上的祖母绿大部分经过人工改善。颜色鲜艳的海蓝宝石也多为人工处理品。

镀层：用水热法在无色或浅色绿柱石表面生长一层祖母绿，镀层厚度一般为 0.5～1 mm。镀层后的绿柱石具祖母绿的外观。

加热处理：绿色或黄绿色含铁的绿柱石经热处理可转变成优质的海蓝宝石，橘黄色含铁和锰的绿柱石热处理后可呈现粉红色。

辐照处理：放射性辐照可以明显地改变绿柱石的颜色，如无色变为黄色，蓝色变为绿色，粉红色变为橘黄色等。

裂隙充填：发育有裂隙的祖母绿，充填以有色或无色的树胶、硅胶、塑料、油剂等适宜材料，能有效的掩盖裂纹，改善颜色，增加透明度。

普通绿柱石的人工处理主要是通过热处理或辐照处理以改善其颜色。

3.3 合成绿柱石晶体

绿柱石宝石的人工合成品，有助熔剂法合成祖母绿、水热法合成祖母绿和水热法合成海蓝宝石。其中，祖母绿的合成尤为重要。

3.3.1 助熔剂法合成祖母绿

助熔剂法合成祖母绿在 19 世纪初获得成功，当时应用缓冷法自发成核结晶出祖母绿晶体，其生长设施较为简单。H. Espig 等在深入研究的基础上提出一种新的化学反应法生长祖母绿，可以有效地控制祖母绿的生长。在以后的研究中，美国人 C. Chatham 的助熔剂法合成祖母绿达到了商业生产水平，法国人 P. Gilson 籽晶法生长的祖母绿优质大单晶于 1964 年开始商业生产，其产品曾一度占有国际市场 95% 的份额。

缓冷法生产祖母绿使用的原料是纯净的绿柱石粉或按绿柱石成分配比的 BeO、SiO_2 和 Al_2O_3，着色剂为 CrO_3、Li_2CrO_4 等，常用助熔剂有 V_2O_5、$LiMoO_4$、$Li_2Mo_2O_7$、$K_2Mo_2O_7$、$Na_2Mo_2O_7$、$Na_2W_2O_7$、$Li_2W_2O_7$、$PbWO_4$、Na_2CO_3、Li_2CO_3、K_2CO_3 等。反应物和助熔剂充分熔融后，以小于 0.5℃/h 的速率缓慢降温，形成过饱和溶液，祖母绿自发成核结晶生长。

化学反应法合成祖母绿，铂坩埚由水平放置的铂栅上下隔开，BeO、Al_2O_3、Li_2CrO_4 在坩埚底部，SiO_2 在铂栅以上。加热至 800℃以上时，BeO、Al_2O_3、Li_2CrO_4 溶解在 $LiMoO_4$ 等助熔剂中并向上扩散，SiO_2 熔融并向下扩散，在铂栅以下反应生成 $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$。随着 $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$ 浓度的增大，或者在籽晶上沉积生长，或者自发成核结晶出祖母绿晶体。

Gilson 法生长祖母绿装置见图 6.12-9。铂坩埚由竖直放置的铂栅分割为两个区，一个区装填绿柱石原料，温度稍高，一个区吊挂绿柱石籽晶，温度稍低。控制两个区的温差较小，以阻止硅铍石和祖母绿自发成核结晶。加热后，绿柱石原料熔融并向籽晶区扩散，在温度较低的籽晶区形成过饱和溶液，祖母绿便在籽晶上结晶生长。在温度梯度和浓度梯度的作用下，溶液持久对流，籽晶不断生长。

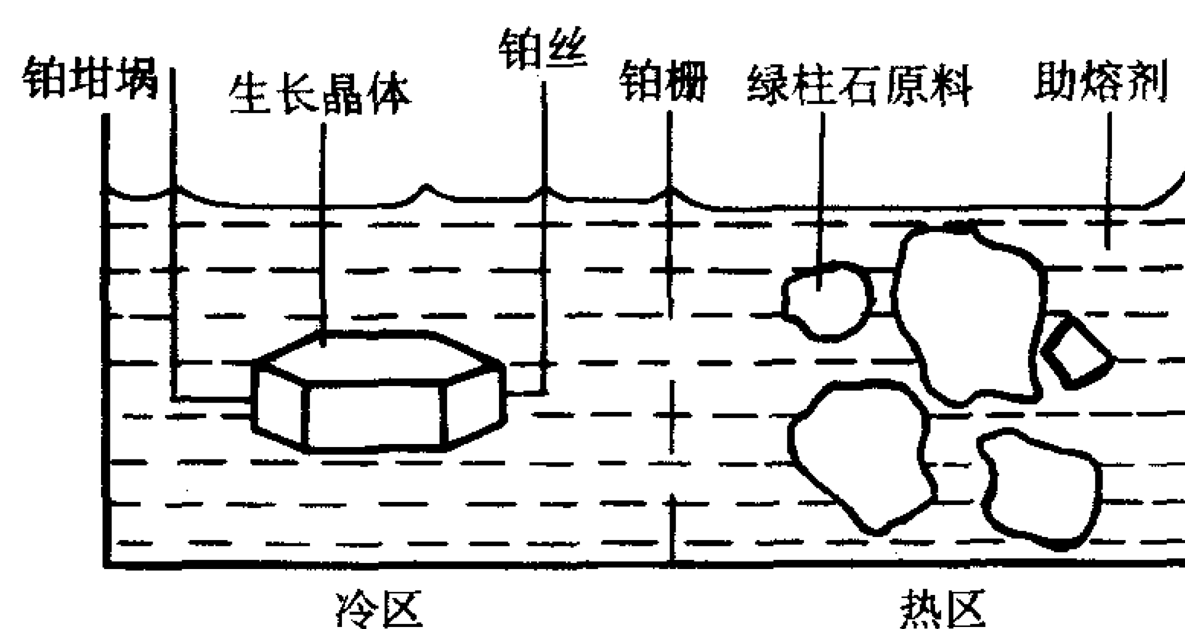


图 6.12-9 Gilson 法生长祖母绿装置

3.3.2 水热法合成祖母绿

水热法合成祖母绿由 John. lechleitner 于 1960 年研究成功，其销售权被美国林德公司购买。以后，林德公司开始了水热法合成祖母绿的研究，取得了许多成果并申请了多项专利技术。1970 年以后，该公司开始规模化商业生产水热法合成祖母绿。

水热法合成祖母绿，生长原料使用 BeO、Al $(OH)_3$、水晶块 SiO_2，着色剂选用 Cr_2O_3 或 $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ 等，籽晶使用经定向的绿柱石，矿化剂为 4～12 mol/L 的 HCl 水溶液。为避

免强酸介质对高压釜的腐蚀，晶体生长在密封的金或铂材料制成的悬浮管中进行。碎水晶悬吊在悬浮管上的金篮中，BeO、Al $(OH)_3$、Cr_2O_3 放在悬浮管底部，籽晶吊在悬浮篮下，位于二者之间。晶体生长时，控制高压釜底部温度为600～650℃，顶部与底部温差为50℃左右，内部压力为1 200～2 500 atm。在此条件下，悬浮管内的原料溶解，经对流和扩散作用在悬浮管中部相遇生成 Be_3Ai_2 $[Si_6O_{18}]$。随着反应的进行，溶液浓度不断增加，达到饱和时，籽晶开始生长。

4 金绿宝石

猫眼石和变石是金绿宝石矿物的两个宝石品种，属高档宝石。

猫眼石是内部含有密集的定向排列的绢丝状包裹体的金绿宝石，定向加工成弧面型后，可以呈现出明亮的猫眼效应。

变石是含铬的金绿宝石，透明晶体可同时通过红光和绿光，当光源中绿光成分多时，通过宝石的绿光多，宝石呈绿色，当光源中红光成分多时，通过宝石的红光多，宝石呈红色。

4.1 天然金绿宝石

4.1.1 物理化学特征

化学组成：$BeAi_2O_4$，常含铁、铬、钛。

晶体结构：空间群 $D_{2h}^{16}-Pmcn$；晶胞参数 $a_o=0.548$ nm，$b_o=0.443$ nm，$c_o=0.941$ nm；$z=4$。金绿宝石晶体结构与橄榄石结构相同。其中，Be^{2+} 占据橄榄石中 Si^{4+} 的位置，Al^{3+} 占据 Fe^{2+} 和 Mg^{2+} 的位置。

晶体形态：常呈板状、短柱状。主要单形有平行双面{001}、{010}，斜方柱{101}、{013}、{012}，斜方双锥{111}、{121}、{116}。晶体常依（103）成三连晶。

物理性质：颜色丰富，常呈黄色、黄绿色、绿色、灰绿色。半透明至透明，玻璃光泽，折射率1.744～1.758，莫氏硬度8～8.5。密度3.631～3.835 g/cm^3。{110}解理中等，{010}、{001}解理不完全。

4.1.2 成因、产地

金绿宝石主要产于花岗伟晶岩、蚀变超基性岩和砂矿中。主要产地是斯里兰卡，其次是巴西、马达加斯加、俄罗斯、美国、缅甸、印度等。

4.1.3 经济评价

猫眼石的价值主要取决于颜色和猫眼效应。最佳颜色为蜜黄色，其次为绿色、棕色、灰黄或灰绿色、灰色。猫眼效应应清晰、明显。

变石的价值主要取决于颜色和变色效应，优质变石在日光下接近于祖母绿的绿色，在白炽灯下接近于红宝石的红色。

4.2 合成金绿宝石

人工合成金绿宝石的方法有助熔剂法、提拉法、导模法、浮区法等。合成金绿宝石可以人为控制掺质元素铬和钒的含量，所得到的晶体具有很强的猫眼效应和变色效应。

合成金绿宝石的原料由相应氧化物经1 300℃高温烧结制成，为多晶相的金绿宝石；籽晶平行于［001］方向切取；金绿宝石的熔点达1 900℃，提拉法和导模法生长金绿宝石需要使用氮气保护的铱坩埚及模具。其中导模法保持纵向温度梯度为5～7℃/mm，提拉速度及生长速度15～20 mm/h，即可生长出优质金绿宝石晶体。

5 中档宝石

中档宝石除个别品种价值较高外，一般价格较低。由于民族、历史传统、文化背景、社会地位、年龄、性别等因素的影响，人们对宝石的选择存在着各种差异，中档宝石以其丰富的品种满足了人们不同的需求，具有广泛的市场。

5.1 水晶

石英是α-石英和β-石英的总称，水晶专指其中的α-石英粗粒单晶体。

5.1.1 物理化学特征

化学组成：SiO_2，可含少量的Fe、Mg、Al、Ca、Li、Na、K、Ge、B等杂质。

晶体结构：空间群 $D_3^4-P3_121$ 或 $D_3^6-P3_221$；晶胞参数 $a_o=0.491$ nm，$c_o=0.541$ nm；$z=3$。$[SiO_2]$ 四面体以角顶相连，沿 c 轴方向呈螺旋状排列，并有左旋、右旋之分。

晶体形态：常发育成柱状晶体，主要单形有：六方柱{$10\bar{1}0$}，菱面体{$10\bar{1}1$}、{$01\bar{1}1$}，三方双锥{$11\bar{2}1$}，三方偏方面体{$51\bar{6}1$}（右形）、{$\bar{6}1\,51$}（左形）等。双晶十分普遍，常见的的重要双晶是巴西双晶和道芬双晶。

物理性质：无色透明的晶体常见，但杂质和色心对晶体的颜色影响很大，可表现为多种颜色。玻璃光泽，折射率为1.544～1.553，双折率0.009。莫氏硬度7，密度2.65 g/cm^3。道芬双晶两单体的光轴平行，双晶轴与光轴平行，可用作光学材料；电极轴相反，不能用作压电材料。巴西双晶两单体的光轴平行，但旋光性相反，不能用于制作光学元件；电极轴相反，且不能用人工方法消除，也不能用作压电元件。

根据颜色和包裹体特征，天然水晶主要有以下品种。

水晶：无色透明的大块石英单晶体。

紫晶：呈深紫、紫红、淡紫色。一般认为，紫色的产生与 Fe^{3+} 代替 Si^{4+} 有关。加热到240～270℃，其紫色逐渐消失，变成黄色。

黄水晶：金黄色、橘黄色。颜色与晶体中含 Fe^{2+} 有关。

蔷薇水晶：粉红色，呈色可能是 Al^{3+}、Ti^{4+} 代替 Si^{4+} 所致。

烟晶：黄褐色、暗褐色至黑色。呈色是由于 Al^{3+} 进入晶格代替 Si^{4+}，并经γ射线的辐照作用产生色心。

发晶：无色透明的水晶晶体中含有针状、纤维状的矿物包裹体，主要为金红石、电气石、角闪石、阳起石等。

闪光水晶：水晶中含有鳞片状云母片、赤铁矿、呈现出褐黄色或淡黄色，并有明亮的反光。

水胆水晶：晶体内部含有较大的液态包裹体。

星光水晶：晶体内部含有三组纤维状矿物包裹体，在（001）平面内互成120°交角排列，定向加工成弧面型宝石后呈现出星光效应。

猫眼水晶：晶体内部含有一组平行于 c 轴排列的纤维状包裹体，定向加工成弧面型宝石后具有猫眼效应。

5.1.2 成因、产地

水晶矿床主要为花岗伟晶岩型、热液脉型和砂矿性。巴西以盛产水晶著称，其次为印度、斯里兰卡、马达加斯加、埃及、俄罗斯等。我国的天然水晶分布广泛，以江苏东海水晶矿最具规模，且以无色透明水晶为主。

5.1.3 质量改善及经济评价

天然水晶的改善主要是加热处理和辐照处理。例如，烟晶经400～600℃的加热处理可转变成黄色，紫晶加热后变成黄色或绿色，无色透明水晶经辐照处理后可转变成烟晶。

水晶主要用于加工成大件艺术品。工艺美术上要求水晶无色或具有鲜艳均匀的颜色，强玻璃光泽，完全透明，无内部缺陷。具有强烈星光效应、猫眼效应的水晶价格较高。对于水胆水晶，要求透明度高，水胆较大，摇动晶体时能够听到水声。

5.1.4 合成水晶

水热法生长晶体的研究始于19世纪初，至20世纪初意大利学者 Giorgio Spezia 首次利用籽晶在热液条件下生长出水晶。1953年美国生长出具有实用价值的压电水晶，并进行商业化生产。我国从1958年开始人工水晶的研究，1960年获得成功并很快投入工业生产。水晶是一种经久不衰的压电材料和光学材料，我国的人工水晶经过几十年的发展，取得了丰硕的成果。

生长水晶的营养料通常使用熔炼石英，需要清洗干净，以防止杂质进入溶液。最常用的溶剂为 Na_2CO_3，NaOH + KOH 或 NaOH + Na_2CO_3 混合溶剂也很普遍。籽晶的取向按实际需要选择，垂直于 z 轴切取和平行于 y 轴切取是两种常规的取向。生长晶体时，营养料在高压釜内的高度不宜超过下部加热炉的高度，以防止出现结皮现象；溶剂的浓度在1.2 ~ 1.5 mol/L之间，充填度在83% ~ 85%之间，是保证晶体生长速度和晶体质量的有利条件；溶解区的温度为360 ~ 380℃，结晶区的温度为330 ~ 350℃，温差为30 ~ 50℃，压力为110 ~ 160 MPa。

天然彩色水晶较稀少，使其作为宝石晶体的应用受到限制，合成彩色水晶以其丰富的品种、完美的质量弥补了天然彩色水晶的不足。

合成彩色水晶的呈色机理可分为色心型和着色剂离子型。色心型彩色水晶中的杂质离子进入晶格，形成点缺陷，经 γ 射线辐照后产生色心，使晶体呈色。着色剂离子型彩色水晶是掺质离子致色，主要是过度元素。合成彩色水晶颜色与致色剂关系见表6.12-4。

表 6.12-4 彩色水晶颜色与着色剂

着色剂	着色剂浓度（质量分数）/%	晶体颜色
Cu_2O	0.05，0.1，0.2，1.0，3.0	淡黄色
$Cu(OH)_2$	0.05，0.5，2.0	淡黄色
$Ti(OH)_4$	0.05，0.2，0.5，1.0	浓绿褐色
$Ni(OH)_2$	0.1，0.2，0.5，1.0	淡绿青色
$Co(OH)_2$	0.2，0.5	砖茶色
$2CoCO_3 \cdot Co(OH)_2$	0.1，0.2，0.5	砖茶色
V_2O_5	0.05，0.1，0.2，0.5，1.0	淡茶色
$Fe(OH)_3$	0.07，0.2，0.5，1.0	绿色，黄褐色
$K_2Cr_2O_7$	0.05，0.1，0.2，0.5	绿色
$Cr(OH)_3$	0.01，0.1	绿色
CrO_3	0.01	绿色
$MnCO_3$	0.05，0.1	茶褐色
MnO_2	0.1	茶褐色
$KMnO_4$	0.01，0.1	茶褐色

5.2 尖晶石

尖晶石族矿物在自然界分布很广，包括的矿物种很多，其成分类型属 AB_2X_4 型。A组阳离子主要为二价的 Mg^{2+}、Mn^{2+}、Fe^{2+}、Ni^{2+}、Zn^{2+}、Co^{2+}、Cu^{2+} 等，B组阳离子主要为三价的 Al^{3+}、Cr^{3+}、Fe^{3+} 和 Ti^{4+} 等，X为 O^{2-}，阳离子之间的类质同象代替十分普遍。尖晶石族矿物根据B组阳离子和结构类型的不同划分为四个亚族，即尖晶石亚族、钛铁晶石亚族、铬铁矿亚族和磁铁矿亚族。尖晶石亚族矿物成份的主要特点是六配位的三价阳离子以 Al^{3+} 为主，包括尖晶石、锌尖晶石和锰尖晶石三个矿物种。尖晶石是镁尖晶石和铁尖晶石完全类质同象系列，其中的镁尖晶石亚种和锌尖晶石可用作宝石晶体。

5.2.1 物理化学特征

化学组成：镁尖晶石是尖晶石（Mg，Fe）Al_2O_4 系列的端员矿物，化学式为 $MgAl_2O_4$，其中的 Mg^{2+} 可被少量的 Fe^{2+}、Co^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+} 等替代，Al^{3+} 可被少量的 Fe^{3+}、Cr^{3+} 替代。

晶体结构：空间群 O_h^7-Fd3m；晶胞参数 $a_o=0.808$ nm；$z=8$。结构属正尖晶石型。O^{2-} 呈立方最紧密堆积，堆积层垂直于三次轴；8个 Mg^{2+} 为四次配位，充填单位晶胞中1/8的四面体空隙；Al^{3+} 为六配位，充填晶胞中1/2的八面体空隙。晶体结构可视为由 [MgO_4] 四面体和 [AlO_6] 八面体连接而成，在 [111] 方向上 [MgO_4] 四面体和 [AlO_6] 八面体共同组成的层与 [AlO_6] 八面体层交替排列，[MgO_4] 四面体与上下两层的 [AlO_6] 八面体共角顶连接，晶胞的角顶为1个 [MgO_4] 四面体和3个 [AlO_6] 八面体共用。

晶体形态：常呈八面体，有时为八面体与菱形十二面体或八面体与立方体的聚形。常依（111）形成接触双晶，即尖晶石律双晶。

物理性质：晶体通常呈红色、粉红色、紫红色、蓝色、绿色、黄色、褐色等。尖晶石的颜色变化与其所含的过渡性元素有关，红色尖晶石含 Cr^{3+}，蓝色尖晶石含 Fe^{2+}，含 Zn^{2+} 的尖晶石也呈蓝色，黄绿色尖晶石含 Fe^{3+}，褐色尖晶石含 Cr^{3+}、Fe^{3+} 和 Fe^{2+}。透明，玻璃光泽，折射率1.719。莫氏硬度8，密度3.60 g/cm³。

5.2.2 成因产地及经济评价

宝石级尖晶石主要产于镁质灰岩与酸性侵入岩的接触变质带，砂矿也是宝石级尖晶石的重要矿床类型。宝石级尖晶石的主要产地在亚洲，缅甸、斯里兰卡、泰国、柬埔寨等国家是尖晶石的主要出产国。

颜色、透明度和重量是评价尖晶石的主要依据，其中以红色纯正、透明度高、重量大的尖晶石最为珍贵，甚至可与红宝石相媲美。另外，一些具有艳丽颜色且产出极少的尖晶石同样十分珍贵，如具有明亮橙红色的尖晶石、外观很像靛蓝色蓝宝石的尖晶石、具有变色效应的尖晶石等具有极高的欣赏价值。

5.2.3 合成尖晶石

1902年法国化学家 Verneuil 成功地利用焰熔法合成红宝石后，L.Paris 利用该方法试图以 Co_2O_3 为着色剂合成蓝宝石，但得到的蓝宝石颜色不均匀，于是加入 MgO 以使颜色均匀，结果意外地得到一种蓝色具有尖晶石结构的镁铝酸盐。

焰熔法合成尖晶石所用的粉料由焙烧碳酸镁和铝氨矾制得，合成彩色尖晶石需要在粉料制备过程加入所需的致色剂。焰熔法合成尖晶石中 Al_2O_3 和 MgO 的比例在1.5:1至3.5:1之间，通常为2.5:1，可以得到均匀的固溶体单晶。

助熔剂法也可用于合成尖晶石，而且得到的尖晶石与天然尖晶石的成分一致，其中的 Al_2O_3 和 MgO 的比例为1:1。

5.3 锆石

锆石颜色艳丽，光泽强，硬度高，外观上很像钻石，是深受人们喜爱的宝石之一。

5.3.1 物理化学特征

化学组成：$Zr[SiO_4]$，常含有 MnO、CaO、MgO、Fe_2O_3、Al_2O_3、TR_2O_3、ThO_2、U_3O_8、TiO_2、P_2O_5、Nb_2O_5、Ta_2O_5、H_2O 等混入物。因含有微量放射性元素，放射性衰变导致晶格破坏，锆石则可分解为非晶质的 SiO_2 和 ZrO_2。根据晶格

破坏程度，分为高型锆、中型锆和低型锆。高型锆基本上不分解，低型锆基本为非晶质，中型锆是高型锆与低型锆之间连续过渡的产物。

晶体结构：空间群 $D_{4h}^{19}-I4_1/amd$；晶胞参数 $a_o=0.659$ nm，$c_o=0.594$ nm；$z=4$。结构中 Zr 与 Si 沿 c 轴方向相间排列，成四方体心晶胞，见图 6.12-10a。晶体结构可视为 [SiO_4] 四面体和 [ZrO_8] 三角十二面体连接而成，见图 6.12-10b，c。

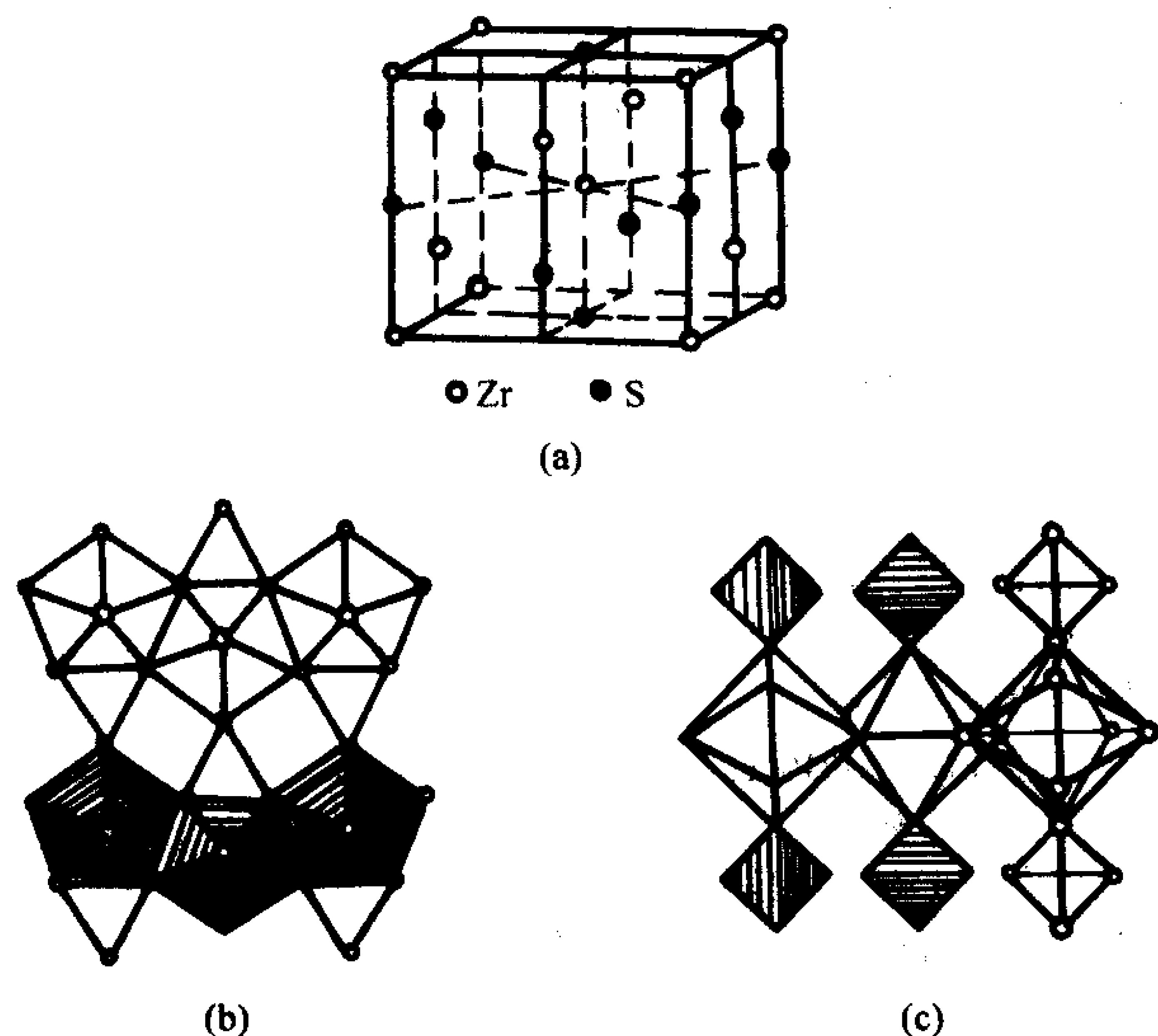


图 6.12-10 锆石晶体结构

晶体形态：晶体呈四方双锥状，柱状，板状，见图 6.12-11。主要单形有四方住 {110}、 {100}，四方双锥 {111}、{331}，复四方双锥 {311}。

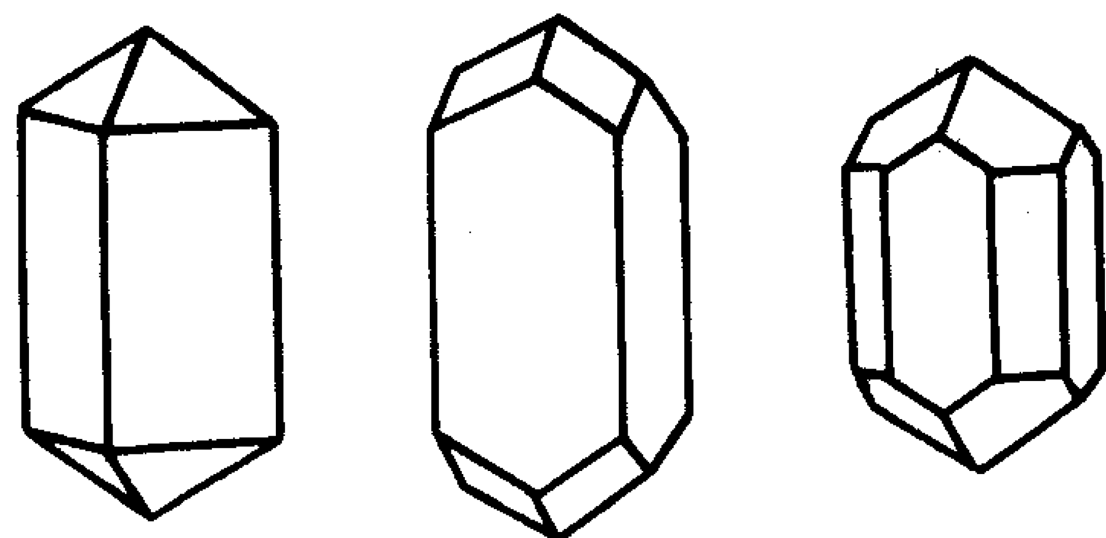


图 6.12-11 锆石晶体形态

物理性质：高型锆颜色多为无色、红色、褐色、黄色、绿色、紫色，金刚石光泽，折射率 1.91～2.04，莫氏硬度 8，密度约为 4.07 g/cm^3。低型锆石颜色多为绿色、黄褐色，折射率 1.78～1.82，莫氏硬度 6，密度约为 3.9 g/cm^3。中型锆石相应的性质介于高型锆和低型锆之间。

5.3.2 成因产地及经济评价

锆石是岩浆岩中广泛分布的副矿物，在沉积岩和变质岩中也较为常见。原生宝石级锆石很少，主要产于玄武岩和霞石正长岩中。真正具有开采价值的宝石级锆石矿床主要为砂矿型。

泰国、斯里兰卡、柬埔寨、缅甸、法国、澳大利亚、美国、坦桑尼亚等国家是宝石级锆石的主要出产国。中国宝石级锆石主要分布于福建、海南、新疆、辽宁、黑龙江、江苏、山东等地。

颜色、净度和重量是评价锆石的主要依据。锆石的颜色以蓝色和无色为佳，其中纯蓝色锆石最为珍贵，无色锆石外观上很像钻石，常按钻石型加工，以模仿钻石。天然锆石产出多，但只有纯净透明的晶体才能用作宝石。无色和蓝色优质锆石的重量多在 10 克拉以下，超过 10 克拉的宝石级锆石很少见，较珍贵。

颜色不好、透明度较差的锆石经过加热处理，其颜色和透明度可以得到明显的改善。例如，黄色锆石在空气中加热可变成无色，绿色锆石在还原条件下加热可变成蓝色，红褐色锆石在空气中加热可变成无色或金黄色，在还原气氛中加热则转变为无色或蓝色。

5.4 石榴石

石榴石族矿物的结晶化学通式为 $A_3B_2[SiO_4]_3$，其中 A 代表 Mg^{2+}、Fe^{2+}、Mn^{2+}、Ca^{2+} 等二价阳离子和 Y^{3+}、K^+、Na^+ 等，B 代表 Al^{3+}、Fe^{3+}、Cr^{3+}、V^{3+}、Ti^{4+}、Zr^{4+} 等。B 组阳离子半径接近，容易发生类质同象代替；A 组阳离子中 Mg^{2+}、Fe^{2+}、Mn^{2+} 半径相近，彼此之间容易发生类质同象替代，而 Ca^{2+} 半径较大，很难与 Mg^{2+}、Fe^{2+}、Mn^{2+} 形成类质同象。根据以上类质同象特点，石榴石族矿物主要分为两个系列，即铝榴石系列和钙榴石系列。铝榴石系列中二价阳离子以 Mg^{2+}、Fe^{2+}、Mn^{2+} 为主，三价阳离子以 Al^{3+} 为主，包括镁铝榴石、铁铝榴石和锰铝榴石三个端员矿物亚种。钙榴石系列二价阳离子以 Ca^{2+} 为主，B 组阳离子有 Al^{3+}、Fe^{3+}、Cr^{3+}、V^{3+}、Ti^{4+}、Zr^{4+} 等。

除上述铝榴石系列和钙榴石系列矿物外，还有锰榴石、锰铁榴石、铁榴石、镁铁榴石、镁铬榴石、锰钒榴石等。此外还有含 OH 的水榴石，如水钙铝榴石，水钙铁榴石、水钙锰榴石等。由于类质同象替代广泛，自然产出的端员组分石榴石很少，一般是含有不同比例端员组分的石榴石。这些常见石榴石中色泽美丽、洁净透明的晶体可用作宝石原料。

5.4.1 物理化学特征

化学组成：镁铝榴石 $Mg_3Al_2[SiO_4]_3$，铁铝榴石 $Fe_3Al_2[SiO_4]_3$，锰铝榴石 $Mn_3Al_2[SiO_4]_3$，钙铝榴石 $Ca_3Al_2[SiO_4]_3$，钙铁榴石 $Ca_3Fe_2[SiO_4]_3$，钙铬榴石 $Ca_3Cr_2[SiO_4]_3$。

晶体结构：空间群 $O_h^{10}-Ia3d$；晶胞参数一般随 A 组阳离子和 B 组阳离子半径的增大而增大，通常 a_o 在 1.146～1.248 nm 之间；$z=8$。晶体结构中孤立 [SiO_4] 四面体由 B 组阳离子充填的配位八面体 [BO_6] 所连接，其间形成较大的十二面体空隙，由 A 组阳离子充填，形成畸变的立方体配位多面体 [AO_8]。图 6.12-12a 为钙铝榴石晶体结构。

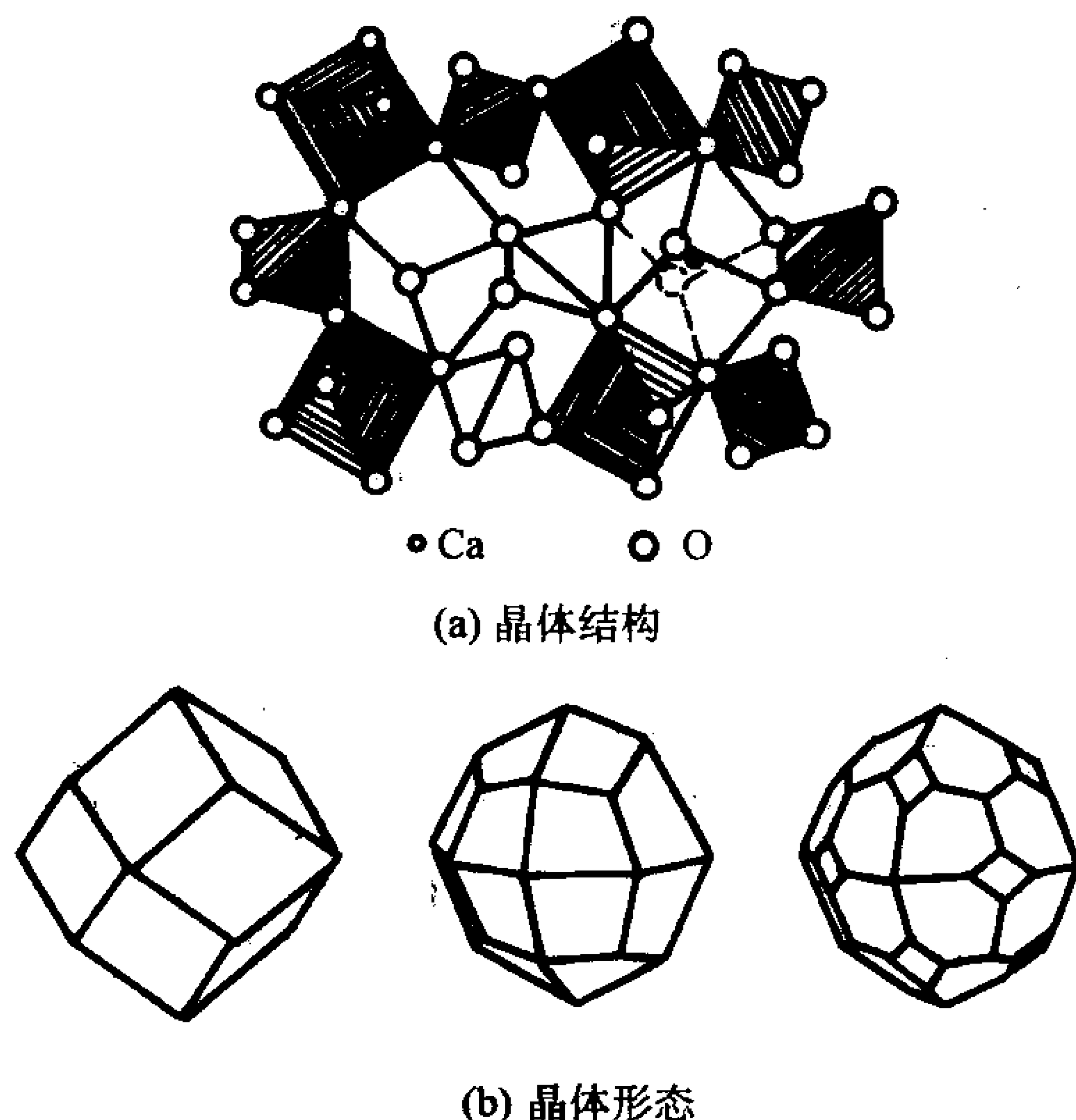


图 6.12-12 石榴石晶体结构与晶体形态

晶体形态：石榴石常呈菱形十二面体｛110｝、四角三八面体｛211｝及二者的聚形，见图 6.12-12b。晶面上常有平行四边形长对角线的聚形纹。

物理性质：石榴石族矿物类质同象代替十分广泛，其颜色、折射率、硬度、密度等物理性质随成份而变化，石榴石宝石的主要物理性质见表 6.12-5。

表 6.12-5　石榴石宝石的主要物理性质

宝石名称	颜色	折射率	密度 /g·cm⁻³	硬度
镁铝榴石	紫红、血红、橙红、玫瑰红	1.725～1.799	3.582	7.25
铁铝榴石	褐红、棕红、橙红、粉红	1.830	4.318	7.5
锰铝榴石	深红、桔红、玫瑰红、褐	1.800	4.190	7
钙铝榴石	红褐、黄褐、蜜黄、黄绿	1.734	3.594	7.25
钙铁榴石	黄绿、褐黑	1.887	3.859	6.5
钙铬榴石	鲜绿	1.86	3.90	7.5

5.4.2　成因产地及经济评价

石榴石的化学组成及变化取决于形成条件，不同成因的石榴石主要成分的特征元素不同。

镁铝榴石主要产于金伯利岩、橄榄岩、榴辉岩和玄武岩等超基性岩中。主要产地有斯里兰卡、印度、巴西、缅甸、挪威、俄罗斯、南非、马达加斯加、坦桑尼亚、美国、中国等。

铁铝榴石主要产于片岩、角闪岩、片麻岩、榴辉岩和麻粒岩等区域变质岩及其砂矿中。主要产地有印度、斯里兰卡、阿富汗、坦桑尼亚、津巴布韦、马达加斯加、巴西、美国、意大利。

锰铝榴石主要产于伟晶岩中。主要产地有马达加斯加、斯里兰卡、缅甸、巴西、墨西哥、瑞典、意大利、俄罗斯。

钙铝榴石主要产于岩浆岩与石灰岩的接触变质带中。主要产地有南非、坦桑尼亚、肯尼亚、马达加斯加、印度、巴基斯坦、俄罗斯等国家。

钙铁榴石中翠绿色含铬的变种属珍贵宝石，主要产于超基性岩的蚀变岩中。1868 年在俄罗斯乌拉尔发现翠榴石至今，其产地基本限于该区。

钙铬榴石呈翠绿色，非常美观，但粒度很小，一般不超过 2 mm，难以加工，其晶簇可用作观赏石，具有收藏价值。主要产于超基性岩中，与铬铁矿共生。宝石级翠榴石主要发现于芬兰、俄罗斯、法国、挪威、美国、南非、中国等地。

颜色、透明度和重量是石榴石宝石的评价依据，优质宝石要求颜色艳丽、透明且颗粒大。其中以翠绿色的钙铁榴石和含铬钒钙铝榴石最为珍贵，其次为红色的镁铝榴石，深红色的铁铝榴石、橙红或橙黄色的锰铝榴石也是重要的宝石品种。

5.5　橄榄石

橄榄石族矿物结晶化学通式为$M_2[SiO_4]$，其中 M 主要为 Mg^{2+}、Fe^{2+}、Mn^{2+}，其次为 Ni^{2+}、Co^{2+}、Zn^{2+} 等。自然产出的橄榄石族矿物有橄榄石、锰橄榄石、镍橄榄石、钴橄榄石等。

橄榄石矿物是$Mg_2[SiO_4]$-$Fe_2[SiO_4]$的完全类质同象系列，按其中 Mg 和 Fe 的含量比划分为六个亚种，即镁橄榄石、贵橄榄石、透铁橄榄石、镁铁橄榄石、铁镁铁橄榄石、铁橄榄石。可用作宝石的橄榄石主要是镁橄榄石和贵橄榄石。

5.5.1　物理化学特征

化学组成：橄榄石六个矿物亚种的化学组成见表 6.12-6。成分中除完全类质同象的 Mg^{2+}、Fe^{2+} 外，还有 Fe^{3+}、Mn^{2+}、Ca^{2+}、Al^{3+}、Ti^{4+}、Ni^{2+} 等次要类质同象代替。

表 6.12-6　橄榄石亚种的划分

橄榄石	镁橄榄石	贵橄榄石	透铁橄榄石	镁铁橄榄石	铁镁铁橄榄石	铁橄榄石
$Mg_2[SiO_4]$	100～90	90～70	70～50	50～30	30～10	10～0
$Fe_2[SiO_4]$	0～10	10～30	30～50	50～70	70～90	90～100

晶体结构：空间群 D_{2h}^{16}-$Pmcn$；晶胞参数随铁含量的增加而增大，a_0 为 0.598～0.611 nm，b_0 为 0.476～0.482 nm，c_0 为 1.020～1.040 nm；$z=4$。橄榄石的晶体结构可视为 O^{2-} 平行于（010）成近似的六方最紧密堆积，Si^{4+} 充填于 1/8 的四面体空隙，Mg^{2+}、Fe^{2+} 等离子充填 1/2 的八面体空隙，见图 6.12-13（a）。[（Mg，Fe）O_6] 八面体平行 a 轴联结成锯齿状，四个八面体为一个重复周期，见图 6.12-13（b）。

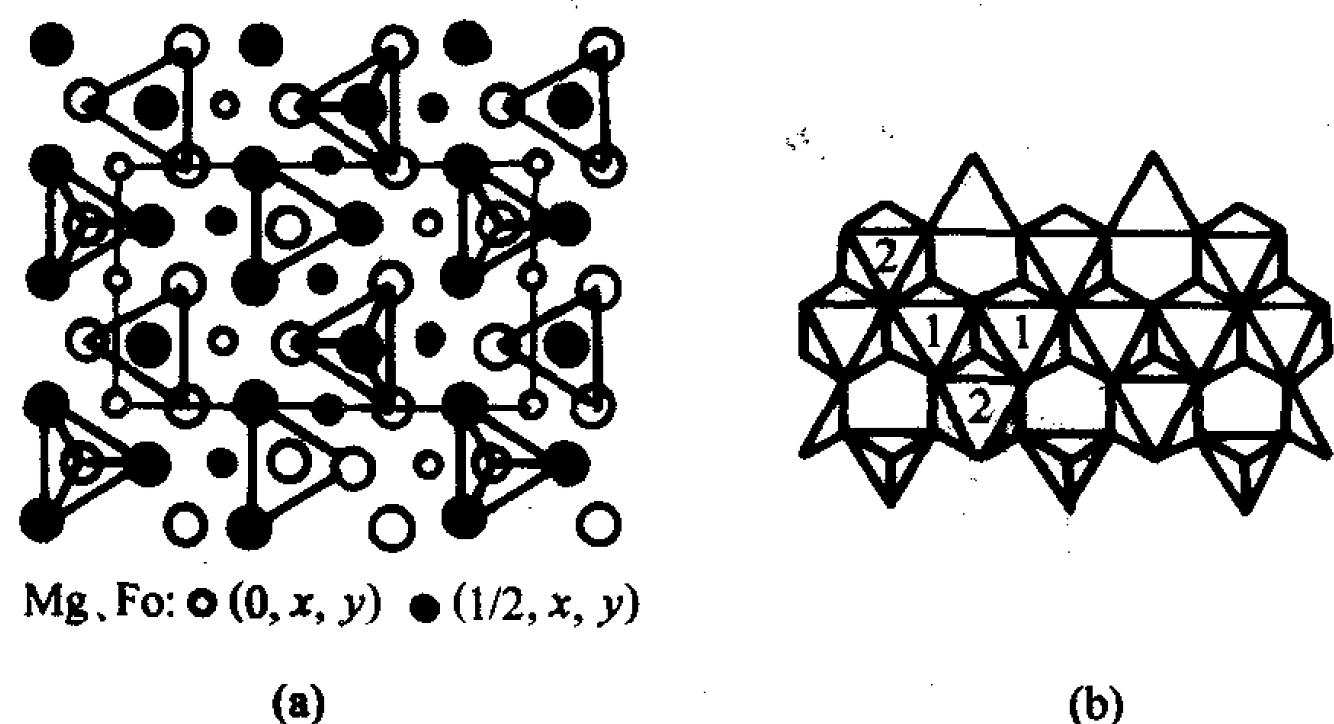


图 6.12-13　橄榄石晶体结构

晶体形态：橄榄石晶体结构中各方向键强相近，其单晶常呈短柱状或厚板状，见图 6.12-14。常见单形有：平行双面｛100｝、｛010｝、｛001｝，斜方柱｛110｝、｛012｝、｛101｝、｛011｝、｛102｝，斜方双锥｛111｝。

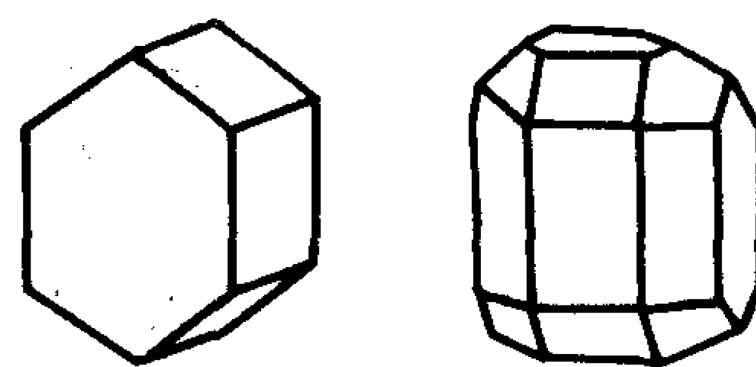


图 6.12-14　橄榄石晶体形态

物理性质：橄榄石的颜色随成分中铁含量的增高由浅变深，由白色、淡黄色或淡绿色加深至深绿色、墨绿色或黑色。透明至半透明，折射率随含铁量的增加而增大，一般在 1.65～1.69 之间。莫氏硬度 6.5～7，密度 3.27～4.34 g/cm³，随含铁量的增加而增大。

5.5.2　成因产地及经济评价

橄榄石是地幔岩的主要矿物，广泛分布于基性、超基性岩浆岩中。宝石级橄榄石主要产于玄武岩的橄榄岩包体中和超基性岩体的热液脉中。主要产地有埃及、缅甸、墨西哥、中国、美国、俄罗斯、巴西、肯尼亚等国家。中国河北、吉林是世界优质橄榄石产地，所产橄榄石呈绿色、黄绿色。

颜色是宝石级橄榄石的重要评价依据，用作宝石的橄榄石要求颜色鲜艳、纯正、均匀，以金黄绿色、祖母绿色、黄绿色为佳。

5.6 黄玉

黄玉是一种中档宝石，具有各种颜色，尤其以迷人的酒黄色闻名于世。

5.6.1 物理化学特征

化学组成：$Al_2[SiO_4](F,OH)_2$，F与OH可替代。F与OH的相对含量随生成温度而异，形成温度越高，F的含量越高，最高可达20.7%。

晶体结构：空间群 $D_{2h}^{16}-Pbnm$；晶胞参数 $a_o=0.465$ nm，$b_o=0.880$ nm，$c_o=0.840$；$z=4$。晶体结构由 O^{2-}、F^-、OH^- 共同作平行于（010）的ABCB四层最紧密堆积，Si^{4+} 充填四面体空隙，组成［SiO_4］四面体，孤立的［SiO_4］四面体之间借助［AlO_4（F，OH）$_2$］八面体联系。成对的［AlO_4（F，OH）$_2$］八面体连结成沿 c 轴延伸的弯曲链，F^-、OH^- 只与2个 Al^{3+} 相连，位于平行（001）的八面体共用棱上，其键力最弱，形成{001}完全解理。

晶体形态：柱状晶形，柱面常有纵纹。常见单形有：斜方柱{110}、{120}、{021}，斜方双锥{111}、{221}、{223}、{431}，平行双面{001}、{010}。黄玉晶体形态见图6.12-15。

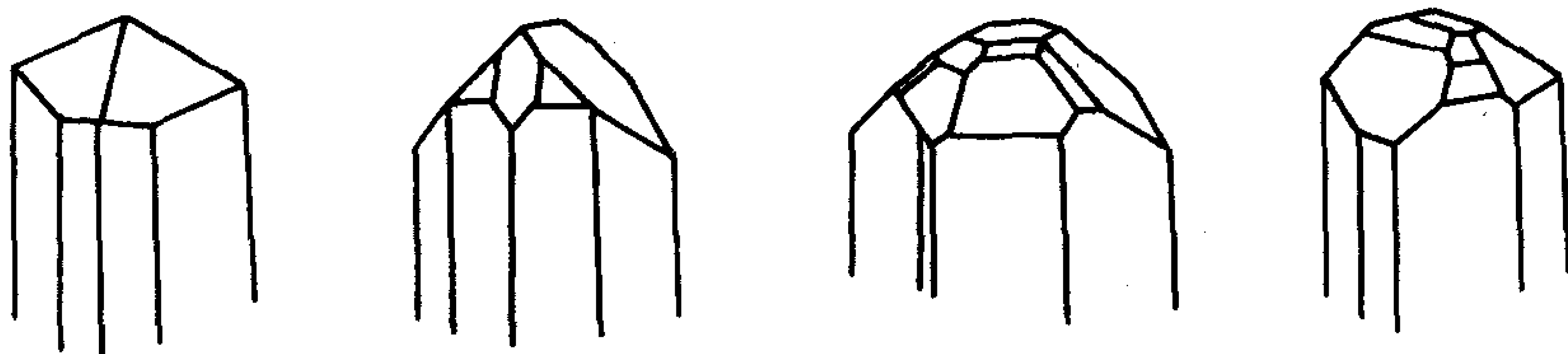


图6.12-15 黄玉晶体形态

物理性质：黄玉颜色丰富，有淡黄色、橘黄色、淡蓝色、蓝色、粉红色、红色、绿色、无色等。黄玉的颜色与F和OH的含量有关。当OH含量很少时，为F型黄玉，晶体为无色、淡蓝色、褐色；随OH含量的增多，晶体变为黄色、金黄色、粉红色、红色等，这种黄玉为OH型黄玉。折射率为1.603～1.638，随OH含量的增加而增大。莫氏硬度8，密度3.52～3.57 g/cm^3，随OH含量的增加而减小。

5.6.2 成因、产地

黄玉是典型的气成热液矿物，形成于高温并有挥发分作用的条件下，主要产于花岗伟晶岩、云英岩、高温热液矿脉中。

巴西是黄玉主要出产国，其次为斯里兰卡、中国、美国、俄罗斯、巴基斯坦、墨西哥、澳大利亚、纳米比亚、尼日利亚、马达加斯加、缅甸等国家。中国的改色蓝黄玉质量优良，是重要的出口宝石产品。

5.6.3 人工改善与经济评价

纯净、透明、金黄色及紫红色黄玉最为珍贵，其次为粉红色、橙色、蓝色，无色黄玉价值最低。

黄玉的颜色主要是色心形成的，因而通过辐照和加热处理可以使无色透明黄玉变为蓝色、橘黄色等艳丽颜色。黄玉改色一般首先利用γ射线、快中子等对其进行辐照以产生色心，然后进行热处理，去掉颜色不好和不稳定的色心，留下颜色好且稳定的色心。例如，无色、褐色F型黄玉经过放射性辐照变为深褐色、绿褐色，再经过200℃左右的热处理可得到稳定的蓝色；无色、浅黄色OH型黄玉经过辐照后可变为橘红色、橘黄色。

天然产出的黄玉含有多种微量杂质元素，主要有Li、Cs、Be、Mg、Ga、Ge、Ti、Mn、Fe、Zn、Nb、Ta、Pa等。这些杂质元素的存在，使辐照改色黄玉具不同程度的残留放射性。因此，这些改色产品需放置较长时间，待放射性残留减小到安全剂量以后方可使用。

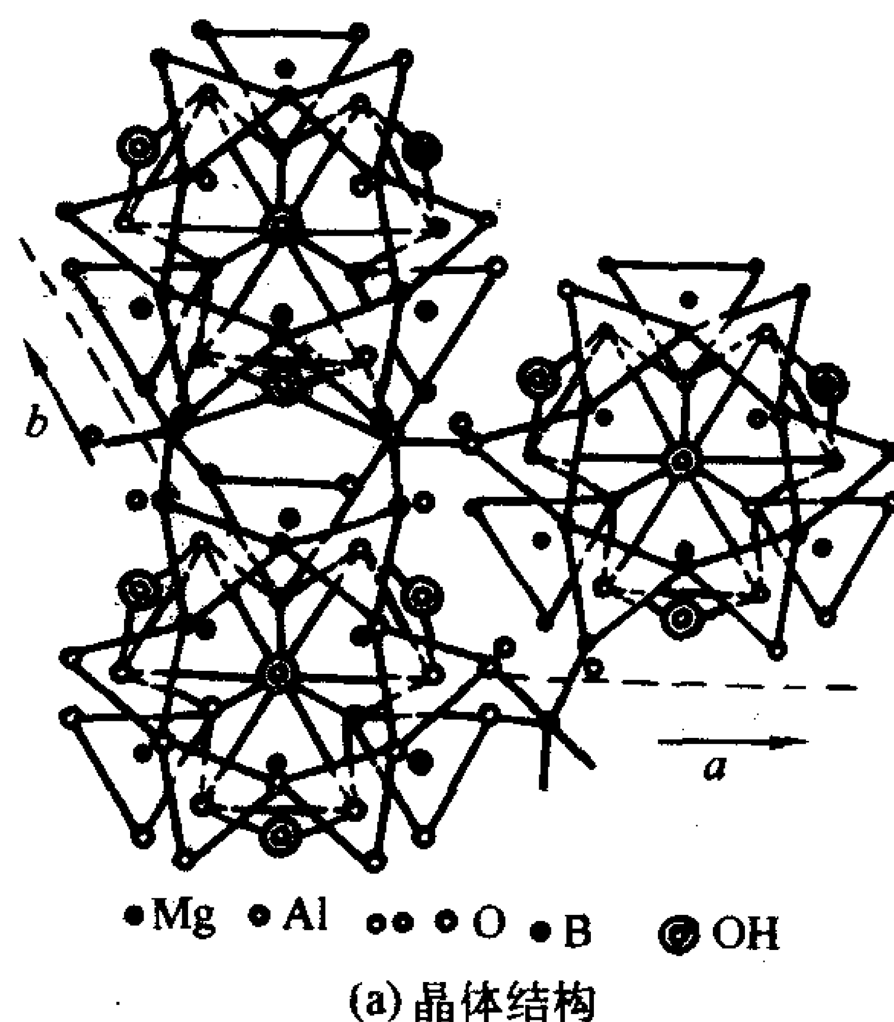
5.7 电气石

电气石因具有热电性而得名，用作宝石的电气石又名碧玺，是颜色最丰富的中档宝石。

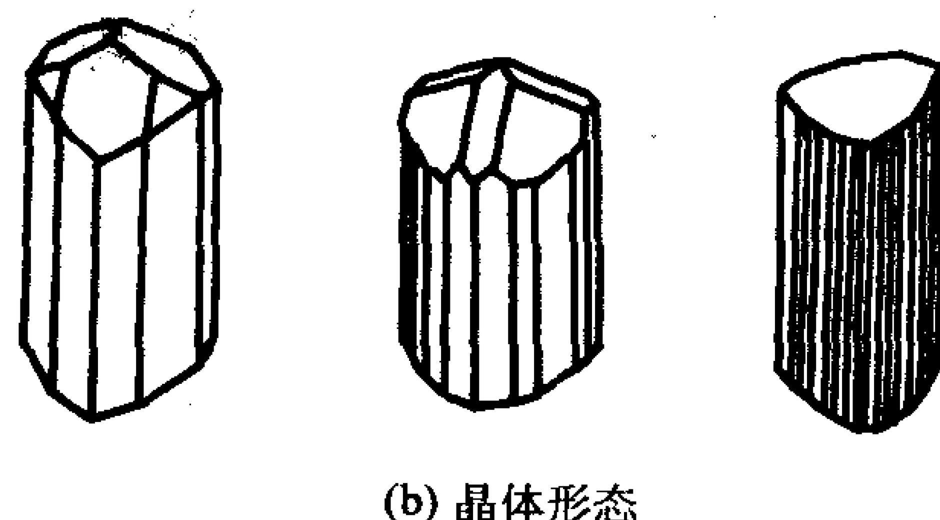
5.7.1 物理化学特征

化学组成：$(Na,Ca)(Mg,Fe,Mn,Li,Al)_3Al_6[Si_6O_{18}][BO_3]_3(O,OH,F)_4$，其中，Na可被K少量替代。电气石主要有四个端员矿物，即镁电气石 $NaMg_3Al_6[Si_6O_{18}][BO_3]_3(OH)_4$、铁电气石 $NaFe_3Al_6[Si_6O_{18}][BO_3]_3(OH)_4$，锂电气石 $Na(Li,Al)_3Al_6[Si_6O_{18}][BO_3]_3(OH,F)_4$，钠锰电气石 $NaMn_3Al_6[Si_6O_{18}][BO_3]_3(OH)_4$。镁电气石和铁电气石之间，以及铁电气石和锂电气石之间形成两个完全类质同象系列，镁电气石和锂电气石之间为有限类质同象。钙镁电气石 $CaMg_4Al_5[Si_6O_{18}][BO_3]_3(OH)_4$ 是一理想端员矿物。

晶体结构：空间群 C_{3v}^5-R3m；晶胞参数 $a_o=1.584$～1.603 nm，$c_o=0.709$～0.722 nm；$z=3$。电气石的晶体结构见图6.12-16a，结构中六个［SiO_4］四面体共角顶组成［Si_6O_{18}］复三方环，B与三个O配位成［BO_3］三角形，三个［$MgO_4(OH)_2$］八面体共棱并共一角顶连接成三重八面体。基本结构由［Si_6O_{18}］复三方环、［$MgO_4(OH)_2$］的三重八面体和3个［BO_3］三角形共角顶连接而成。基本结构之间由［$AlO_5(OH)$］八面体连接，［$AlO_5(OH)$］八面体共棱连接成平行于 c 轴的螺旋柱。Na位于［Si_6O_{18}］复三方环上方的空隙中，配位数为9。



(a) 晶体结构



(b) 晶体形态

图6.12-16 电气石晶体结构与晶体形态

晶体形态：晶体呈长柱状，柱面上常出现纵纹，横断面呈弧面三角形，见图6.12-16b。常见单形有：三方柱{01$\bar{1}$0}，六方柱{11$\bar{2}$0}，三方单锥{10$\bar{1}$1}、{02$\bar{2}$1}、复三方单锥{32$\bar{5}$1}等。

物理性质：电气石的颜色随成分不同而异，富含Fe、Ti的电气石呈黑色、深蓝色，含Li、Mn的电气石呈粉红色、淡蓝色，含Cr、V电气石呈绿色、深绿色，镁电气石一般呈褐色、黄色。此外，在电气石的同一晶体上可见到两种以上的颜色，可以是(0001)平面内的色环，或者是沿c轴方向的色带。折射率1.61~1.66，密度3.03~3.25 g/cm^3，折射率和密度随成分中铁、锰含量的增加而增大。莫氏硬度7~7.5。晶体具有压电性和热电性。

5.7.2 成因产地及经济评价

电气石主要产于花岗伟晶岩及高温热液矿床中。

巴西是宝石级电气石的主要产地。其他出产国有美国、俄罗斯、斯里兰卡、缅甸、马达加斯加、坦桑尼亚、纳米比亚、津巴布韦、尼日利亚等。中国的碧玺矿床主要为花岗伟晶岩型，分布于新疆、内蒙古、云南等地。

优质碧玺要求颜色鲜艳、纯正、分布均匀。以红宝石色的红碧玺、金黄色的黄碧玺、翠绿色的绿碧玺和蓝宝石色的蓝碧玺为佳，而紫红色的红碧玺、黄绿色的绿碧玺、黄褐色的黄碧玺、淡蓝色的蓝碧玺等价值较低。

深蓝色、深绿色、深黄绿色、深紫红色等颜色较深的碧玺，可通过还原条件下的加热处理，使其颜色变浅并增加透明度。无色、浅色或多色碧玺，可利用γ射线、高能电子束等进行辐照处理，经过辐照处理的碧玺主要产生红色、粉红色、紫红色等鲜艳的颜色。

5.8 长石

长石矿物是重要的造岩矿物，种类多、数量大，占地壳质量的50%。多数长石包括在K[AlSi$_3$O$_8$]-Na[AlSi$_3$O$_8$]-Ca[Al$_2$Si$_2$O$_8$]三元体系中，其中钠长石Na[AlSi$_3$O$_8$]和钙长石Ca[Al$_2$Si$_2$O$_8$]在成分上可形成完全类质同象，即斜长石或钠钙长石系列；钾长石K[AlSi$_3$O$_8$]和钠长石组合为碱性长石或钾钠长石系列，在高温条件下形成完全类质同象，随温度降低混溶性逐渐减小，并离溶成钾长石和钠长石二相，形成条纹长石；钾长石和钙长石几乎在任何温度下都不混溶。

长石族矿物具有相似的晶体结构，其中[(Si,Al)O$_4$]四面体以四个角顶共用在三维空间连接成架状，其间的大空隙为K、Na、Ca、Ba阳离子充填。

长石族矿物的物理性质非常相近，该族矿物颜色较浅，折射率1.52~1.59。{001}解理和{010}解理完全，硬度6~6.5，密度2.5~2.7 g/cm^3。

可用作宝石的长石晶体很少，只有月光石、日光石、拉长石、天河石四种宝石。

5.8.1 月光石

钾长石和钠长石系列的钾长石成分端员区，高温条件下结晶成透长石，温度较低则为正长石，温度更低时生长成微斜长石。

月光石主要是具有月光效应的冰长石。冰长石是正长石的低温变种，其化学组成主要为K[AlSi$_3$O$_8$]，Na[AlSi$_3$O$_8$]组分含量一般低于10%。正长石的空间群为C_{2h}^3-C2/m；晶胞参数a_o=0.856 2 nm，b_o=1.299 6 nm，c_o=0.719 3 nm，β=116°09′；z=4。冰长石单晶体{110}发育，常呈平行于c轴的柱状。

月光效应与正长石的结构有密切关系。X射线结构分析表明，正长石具有超显微连生构造，不是均一的单晶体，是由三斜对称的晶胞级晶域所组成。此外，正长石常含有较多的Na[AlSi$_3$O$_8$]组分，K[AlSi$_3$O$_8$]和Na[AlSi$_3$O$_8$]二相离溶，形成由超显微级钾长石和钠长石两种矿物构成的交生体。以上正长石的内部结构可使光线发生散射、干涉，呈现出浅蓝色、乳白色晕彩，即月光效应。

月光石主要产于低温热液脉中，低级变质和交代岩中也有产出。主要产地有斯里兰卡、美国、马达加斯加、俄罗斯等国家。

月光石有无色、白色、粉红色、橘黄色、黄色、绿色、褐色等各种颜色。其中以白色内有蓝色闪光的月光石最有价值。

5.8.2 天河石

天河石是含有Rb$_2$O、Cs$_2$O并呈蓝色、蓝绿色的微斜长石变种。其中Rb$_2$O的含量一般为1.4%~3.3%，Cs$_2$O的含量一般为0.4%~0.6%，晶体颜色的深浅与Rb的含量有关。

微斜长石的空间群为C_i^1-$P\bar{1}$；晶胞参数a_o=0.854 nm，b_o=1.297 nm，c_o=0.722 nm，α=90°39′，β=115°56′，γ=87°39′；z=4。单晶体呈柱状或板状；双晶发育，除卡斯巴律双晶、曼尼巴律双晶、巴维诺律双晶外，微斜长石一般有钠长石律和肖钠长石律组成的复合双晶。

天河石主要产于伟晶岩中。主要产地有美国、马达加斯加、津巴布韦、澳大利亚和俄罗斯。中国的天河石主要产于新疆阿尔泰伟晶岩中。

5.8.3 变彩拉长石

斜长石按Na[AlSi$_3$O$_8$]和Ca[Al$_2$Si$_2$O$_8$]的相对含量划分为六个亚种，即钠长石、奥长石、中长石、拉长石、倍长石和钙长石。拉长石含Na[AlSi$_3$O$_8$]50%~30%，含Ca[Al$_2$Si$_2$O$_8$]50%~70%。

钠长石有三种同质多相变体，分别是单斜钠长石、高钠长石和低钠长石，其中低钠长石的空间群为C_i^1-$P\bar{1}$，晶胞参数a_o=0.813 5 nm，b_o=1.278 8 nm，c_o=0.715 4 nm，α=94°13′，β=116°31′，γ=87°42′；z=4。钙长石主要有两个同质多相变体，即高温变体体心钙长石和低温变体原始钙长石，原始钙长石的空间群为C_i^1-$P\bar{1}$，晶胞参数a_o=0.817 7 nm，b_o=1.287 7 nm，c_o=1.416 9 nm，α=93°10′，β=115°51′，γ=91°13′；z=8。钠长石和钙长石结构上的差异，表明两端元之间缺乏完全的类质同象替代。除端员矿物外，斜长石晶体结构复杂，普遍存在富钠长石相和富钙长石相的超显微连生体。这种连生现象使拉长石具有浅蓝色至乳白色的晕彩。

拉长石主要产于辉长岩、斜长岩、苏长岩、辉绿岩、玄武岩、紫苏花岗岩及辉长伟晶岩中。宝石级拉长石主要产于加拿大、芬兰、美国、俄罗斯和马达加斯加。

5.8.4 日光石

日光石是具有日光效应的透长石、奥长石。日光效应的产生是晶体内部含有片状赤铁矿、针铁矿、云母等矿物包裹体对入射光线反射，呈现出红色或金黄色的闪光。

日光石主要产于片麻岩石英脉中。主要产地为挪威，橘红色日光石呈块状产于石英脉中。美国、加拿大、俄罗斯、印度等国也出产优质日光石。

6 玉石

玉石是指天然产出的具有美观性、耐久性、稀少性和工艺美术价值的矿物集合体。著名的玉石品种有翡翠、软玉、欧泊、青金石、绿松石、玛瑙和蛇纹石玉。

6.1 翡翠

翡翠是颜色艳丽、结构致密的硬玉岩，是最珍贵、价值最高的玉石。

6.1.1 基本特征

翡翠主要由硬玉$NaAl[Si_2O_6]$矿物集合体组成，硬玉矿物含量90%以上。其他少量矿物有钠长石、透辉石、钙铁辉石、霓石、蓝闪石、阳起石、霞石、铬铁矿等。

翡翠具有典型的变斑晶交织结构，其中的硬玉矿物以两种形态出现，一种为粒度较大的斑晶，一种为细小的纤维状晶体。斑晶呈粒状镶嵌结构，纤维状晶体紧密地交织在一起，形成毡状结构。以上结构使翡翠具有很高的韧性。

翡翠的颜色丰富，有绿色、红色、紫色、白色、灰色、黄色、黑色等颜色，颜色的变化主要取决于成分。翡翠的硬度主要取决于硬玉矿物的硬度，其莫氏硬度为6~7，密度一般在3.24~3.43 g/cm^3 之间。

6.1.2 成因产地及经济评价

翡翠主要产于缅甸北部蚀变橄榄岩及其冲积砾石层中，其产量占世界总产量的90%以上。原生矿床产于蛇纹石化橄榄岩体内，由侵入到超级性岩中的酸性岩脉、岩墙、岩株经双交代作用而成，属气成热液交代型矿床。美国、俄罗斯、哈萨克斯坦、日本等少数国家也有翡翠产出，但产量小且质量差。

翡翠的质量体现在颜色、结构、透明度、净度几个方面。优质翡翠的颜色为纯正、饱满、明亮、均匀的绿色，结晶颗粒细小，结构紧密，透明度高，无杂质、裂纹。达到上述质量要求的翡翠相当稀少，价格昂贵。

6.2 软玉

天然玉石中，软玉分布最广，产地最多，是人类最早开发利用的玉石之一，其中尤以中国新疆和田产的软玉应用历史最悠久，质量最佳，所以软玉又名中国玉。

6.2.1 基本特征

软玉主要由透闪石-阳起石完全类质同象系列矿物组成，有时含有少量的透辉石、绿泥石、蛇纹石、滑石、绿帘石、磁铁矿等杂质矿物，为角闪石岩玉。透闪石、阳起石矿物的化学组成为$Ca_2(Mg,Fe)_5[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$，其中的$Mg^{2+}$、$Fe^{2+}$可形成完全类质同象替代。优质软玉由透闪石$Ca_2Mg_5[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$组成。

软玉为隐晶质块体，由粒径小于0.01 mm的纤维状透闪石、阳起石交织构成，结构致密、坚韧。

软玉的颜色有白、灰白、灰绿、黄、黄绿、绿、暗绿、黑等色，主要与其矿物组成有关。由不含铁或含铁很少的透闪石组成的软玉为白色、灰白色、浅绿色；阳起石含量较多的软玉颜色较深，呈深浅不同的绿色；含石墨、磁铁矿、铬铁矿等黑色不透明矿物的软玉显黑色。软玉的硬度为6~6.5，密度为2.9~3.3 g/cm^3。

根据颜色可以将软玉划分为8种，即白玉、青玉、青白玉、碧玉、黄玉、墨玉、糖玉和花玉。其中，颜色洁白，结构致密，半透明、无杂质、无裂纹的白玉最为珍贵。

6.2.2 成因产地

软玉的原生矿床主要有三种类型，一种产于与基性、酸性火成岩接触的蛇纹岩内，另一种产于花岗岩、花岗闪长岩与镁质碳酸盐岩接触带中，也有部分软玉产于结晶片岩中。原生矿的冲积砂矿不仅易开采，而且所产玉石质量较好，是软玉的重要来源。

软玉分布广泛，中国、加拿大、澳大利亚、新西兰、俄罗斯、美国、朝鲜等国均有分布。中国软玉主要产于新疆和台湾，尤以新疆的和田玉和天山碧玉最为著名。

6.3 蛇纹石玉

蛇纹石玉硬度低，易于加工，因而在人类社会早期就得到开发利用。早期考古发现表明，新石器时期至夏、商、西周玉雕的主要原料为蛇纹石玉。至今，蛇纹石玉仍是具有广泛市场需求的低档玉料。

蛇纹石玉主要由纤维状、叶片状蛇纹石矿物集合体组成，蛇纹石矿物含量90%以上。此外，还含有少量透闪石、透辉石、菱镁矿、白云石、水镁石、滑石、绿泥石、磁铁矿、铬铁矿等杂质矿物。

蛇纹石是含水镁质层状结构硅酸盐矿物，化学组成为$Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$，其中的OH可被F替代，Mg可被Fe、Mn、Cr、Ni、Al等替代。根据化学成分，晶体结构的差异，蛇纹石族矿物分为利蛇纹石、纤蛇纹石和叶蛇纹石三个矿物种。蛇纹石和其他杂质矿物的种类及含量决定了蛇纹石玉的颜色、透明度、硬度等物理性质的差异。如绿色蛇纹石玉主要由利蛇纹石组成；黄色蛇纹石玉主要由利蛇纹石组成，并含有纤蛇纹石和叶蛇纹石；白色蛇纹石玉主要由叶蛇纹石组成。

蛇纹石玉的颜色为浅绿色、黄绿色、浅黄色、黄色、白色、墨绿色等，分布不均匀。半透明至微透明。玉石内细小的纤维状、叶片状蛇纹石呈交织结构，因而韧性较大。莫氏硬度2.5~5.5，密度2.4~2.8 g/cm^3。

蛇纹石玉主要产于蚀变镁质碳酸盐岩和蚀变超基性岩内。蛇纹石玉品种较多，主要以产地命名，如中国辽宁的岫岩玉，新西兰产的鲍文玉，美国宾夕法尼亚产的威廉玉，朝鲜产的高丽玉等，其中以朝鲜产的蛇纹石玉质量最好。

6.4 合成玉石

天然玉石的组成和结构及生长条件特点决定了多数玉石合成工艺的复杂性和困难性，某些玉石的人工合成品虽然成分、结构与天然玉石相近，但外观上却相去甚远，无法投入实用。目前只有欧泊、青金石、绿松石、孔雀石几种玉石的合成获得成功，已投入商业生产。这几种玉石的合成方法均为化学沉淀法，原理简单，易于控制。

6.4.1 欧泊

欧泊是指用作宝石的蛋白石。化学成分为$SiO_2 \cdot nH_2O$，其中SiO_2含量一般在90%以上，含H_2O一般为4%~9%，主要杂质有Al_2O_3、Fe_2O_3、MnO、CaO、MgO、有机质等。

1974年，P.J.Danagh通过扫描电镜观察证明，贵蛋白石是由六方或立方最紧密堆积的等径SiO_2小球构成，球粒空隙为水和空气充填。直径约150~460 nm之间的等径SiO_2小球规则排列，是可见光的三维衍射光栅，可使入射白光发生衍射，形成红、橙、绿、蓝等艳丽的变彩。其中，SiO_2球粒直径在160~200 nm之间时，出现蓝紫色变彩；球粒直径在200~360 nm之间时，出现红色至蓝色变彩，为最佳变彩；当球粒直径增大到360~460 nm时，只出现红色变彩。

天然欧泊是硅质溶液或胶体沉淀脱水硬化而成。1972年Gilson首次合成欧泊，1974年投入商业生产。

人工合成欧泊，首先是通过控制水解$(C_2H_5O)_4Si$等高纯度有机硅化物生成SiO_2球粒。通常是使$(C_2H_5O)_4Si$分散于乙醇的水溶液中，加入氨水等调节溶液pH值为弱碱性，搅拌使其转化为$SiO_2 \cdot nH_2O$胶粒。反应过程中可以通过控制反应物浓度和搅拌速率，以得到所需的粒径。然后调节体系的酸碱度，使胶粒自动按最紧密堆积的方式沉淀。最后对沉淀物施加静水压力，并低温加热或加入二氧化硅溶胶以充填球粒间隙。压实后即得外观及物理性质与天然欧泊相近的合成欧泊。

6.4.2 青金石

用作玉料的青金石是指青金石矿物集合体。其中常见少量的方解石、黄铁矿、透辉石等杂质矿物。

青金石属方钠石族矿物，为架状结构铝硅酸盐。化学组

成为$(Na,Ca)_8[AlSiO_4]_6[SO_4,S,Cl]_2$，常含有少量$H_2O$、SrO、MgO、$K_2O$、$Fe_2O_3$、$CO_2$。空间群$T_d^4-P\bar{4}3n$；晶胞参数$a_o$ = 0.908 nm；$z=1$；方钠石型结构。单晶体为菱形十二面体，通常为致密块体。颜色以深蓝色、紫色为主，有时为天蓝色、带绿的蓝色。折射率约为1.50，密度2.38～2.42 g/cm^3。

天然青金石矿床均产于碱性岩、正长岩、花岗岩及其伟晶岩与碳酸盐岩的接触带内，为稀有矿床。主要产地为阿富汗，其次为智利、俄罗斯。

合成青金石也是Gilson于20世纪70年代首次用化学沉淀法合成，其成分和结构与天然青金石一致，与天然青金石相比，合成青金石结构细而且均匀，但有较多的孔隙；合成品颜色均匀，完全不透明；所含黄铁矿是合成过程中人为加入，呈晶棱平直的角砾状。

6.4.3 绿松石

绿松石矿物的化学组成为$Cu(Al,Fe)_6(H_2O)_4[PO_4]_4(OH)_8$，其中$Al^{3+}$与$Fe^{3+}$之间可形成完全类质同象替代，$Cu^{2+}$可被$Zn^{2+}$部分替代。空间群$C_i^1-P\bar{1}$；晶胞参数$a_o$ = 0.742～0.768 nm，b_o = 0.763～0.782 nm，c_o = 0.991～1.021 nm，$\alpha=111°39'$，$\beta=115°23'$，$\gamma=69°26'$；$z=1$。单晶体极少见，常呈隐晶质致密块体。颜色随含铁量的增加由蓝色向绿色、黄色转变。

用作玉料的绿松石是1～5 μm针状绿松石矿物的致密块状集合体。颜色多呈天蓝、蓝、灰蓝、蓝绿、黄绿等色。加热会使其脱水退色。莫氏硬度5～6，密度一般为2.6～2.8 g/cm^3。

天然绿松石是由含铜硫化物与含磷、铝岩石经风化淋滤作用形成。合成绿松石产品于1972年投入市场，是Gilson用Al_2O_3和$Cu_3(PO_4)_4$化学沉淀合成，其成分和结构与天然绿松石一致，呈艳丽的天蓝色。合成绿松石与天然绿松石外观上十分相似，肉眼难以识别，只有在放大50倍以后，可以看到合成品表面有暗蓝色微小球体，以此区别于天然绿松石。

编写：李广慧（天津商学院）

参 考 文 献

1 仲维卓，华素坤．晶体生长形态学．北京：北京科学出版社，1999

2 仲维卓．人工水晶．第二版．北京：北京科学出版社，1994

3 陈敬中主编．现代晶体化学．高级教育出版社，2001

4 吕孟凯．固体化学．济南：山东大学出版社，1995

5 H. W. Jaffe. Introduction to Crystal Chemistry. Cambridge: Cambridge University Press, 1998

6 W. A. Tiller. The Science of Crystallization Microscopic Interfacial Phenomena. Cambridge University Press, Cambridge, 1991

7 D. R. Askeland, The Science and Engineering of Materials, Secong S. I. Edition, Chapman and Hall, London, 1990

8 张福学，王丽坤等．现代压电学．北京：科学出版社，2002

9 钟维烈．铁电体物理学．北京：科学出版社，1996

10 张克从，王希敏．非线性光学晶体材料科学．北京：科学出版社，1996

11 R. Chu, Z. Xu, G. Li, H. Zeng, H. Yu, H. Luo and Q. Yin, Ultrahigh piezoelectric response perpendicular to special cleavage plane in $BaTiO_3$ single crystals, Applied physics Letters, 2005, 86 (1): 012905 (1～2)

12 Xiaobin Ren, Large electric-field-induced strain in ferroelectric crystals by point-defect-mediated reversible domain switching, Nature Materials, 2004, 3 (2): 91～94

13 V.N. Molchanov, B.A. Maksimov, A.F. Kondakov, T.S. Chernaya, Yu.V. Pisarevskii, and V.I. Simonov, Crystal structure and optical activity of $La_3Nb_{0.5}Ga_{5.5}O_{14}$ and $Sr_3Ga_2Ge_4O_{14}$ single crystals of the Langasite family, JETP Letters, 2001, 74 (4): 222～225

14 邵美成．鲍林规则和键价理论．北京：高等教育出版社，1993

15 张克从．近代晶体学 A 基础（上，下册）．北京：科学出版社，1998

16 游效曾．配位化合物的结构和性质．北京：科学出版社，1992

17 李英堂、田淑艳、汪美凤，应用矿物学，科学出版社，1995

18 张克从，张乐主编．晶体生长科学与技术．北京：科学出版社，1997

19 张克从，王希敏．非线性光学晶体材料科学．北京：科学出版社，1996

20 日本成长学会，结晶成长编委会．结晶成长．日本共立出版社株式会社，2000

21 B. Noheda, D.E. Cox and G. Shirane, J. Gao and Z.-G. Ye, Phase diagram of the ferroelectric relaxor (1-x) Pb ($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$) O_3-x$PbTiO_3$, Phys. Rev. B, 2002, 66 (5): 054104 (1-10)

22 方必军．新型压电单晶 PZNT 的生长与性能研究．中国科学院上海硅酸盐研究所博士学位论文，2002

23 郭益平．新型压电单晶的生长与铁电相变机理研究．中国科学院上海硅酸盐研究所博士学位论文，2003

24 赵祥永．弛豫型铁电单晶 PMN-PT 的介电、压电和热释电性能研究，中国科学院上海硅酸盐研究所博士学位论文，2004

25 S.-E. E. Park, W. Hackenberger, High performance single crystal piezoelectrics: applications and issues, Curr. Opin. Solid State Mat. Sci., 2002, 6: 11-18

26 冯祖勇．PMNT 单晶的电致应变特性及其在压电驱动器中的应用研究．中国科学院上海硅酸盐研究所博士学位论文，2005

27 Jue Peng, Hao-su Luo, Di Lin, Hai-qing Xu, Tian-hou He, Wei-qing Jin, Orientation dependence of transverse piezoelectric properties of 0.70Pb ($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$) O_3-0.30$PbTiO_3$ single crystals, Applied Physics Letters, 2004, 85 (25): 6221～6223

28 Jue Peng, Jingzhong Chen, Haosu Luo, Tianhou He, Haiqing Xu, Di Lin, Shear-mode piezoelectric properties of 0.69Pb ($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$) O_3-0.31$PbTiO_3$ single crystals, Solid State Communications, 2004, 130: 53～57

29 R. J. Meyer, Jr., T.C. Montogomery, W.J. Hughes, Tonpilz transducers designed using single crystal piezoelectrics, IEEE, 2002, 2318～2333

30 Vasilier A A, Godovski D Y, et al. Semiconductor sensors for determination of fluorine-containing gas mixture. Sensors and Actuators, 1993, B13-14: 705

31 Hidehito N, Hideko S, et al. Aluminum-doped ZnO thin film gas sensor capable of detecting freshness of sea foods. Sensors and Actuators, 1993, B13-14: 715

32 Reynolds D C, Look D C, Jogai B. Optically pumped ultraviolet lasing from ZnO. Solid State Communication, 1996, 99 (12): 873

33 Zu P, Tang Z K, Wong G K L, et al, Temperature gain spectra and lasing in microcrystallite ZnO films at room temperature J Cryt. Growth, 184/185 (1998) 601

34 Bagnall D M, Chen Y F. Z, etc. Appl. Phys. Lett., Hight temperature excitonic stimulated emission from ZnO epitaxial layers, 73, 8 (1998) 1038

35 Reynods D C et al. Opticaly pumped ultraviolet lasing from ZnO, Solid State Communications, 99, 12 (1996) 873

36 D.C.Look, Recent advances in ZnO materials and devices, Materials Science and Engineering B80 (2001) 383～387

37 Wzshington P.L., Ong H. C., Dai JY, etc. Determination of the optical constants of zinc oxide thin films by spectroscopic ellipsometry, Appl. Phys. Lett., 72, 25 (1998) 3261

38 Urbieta A, Fernandez P, Piqueras J, et al. Scanning tunneling spectroscopy characterization of ZnO single crystals. Semiconductor Science and Technology, 2001, 16:

39 Zu P, Tang Z K, Wong G K L, et al. Ultraviolet spontaneous and stimulated emissions from ZnO microcrystallite thin films at room temperature. Solid State Communication, 1997, 103 (8): 459

40 Sekiguchi T, Miyashita S, Obara K, et al. Hydrothermal growth of ZnO single crystals and their optical characterization. J Crystal Growth, 2000, 214/215: 72

41 Butkhuizi T V, Bureyev A V, Georgobiani N P, et al. Optical and electrical properties of radical beam gettering epitaxy grown n-and p-type ZnO single crystals. J Crystal Growth, 1992, 117: 366

42 Kunihiko Oka, Hajime Shibata, Satoshi Kashiwaya, Crystal growth of ZnO, J.Cryst. Growth 237-239 (2002) 509~513

43 Gomez Morales J, Rodriguez Clemente R. Growth morphology of berlinite crystals obtained under hydrothermal conditions. J. Cryst, Growth, 1993 (128): 250~1256

44 肖海斌. 提高 $Bi_4Ge_3O_{12}$ 晶体生长质量与掺质改性研究, 中科上海硕士论文 (2002)

45 Junghwan Kim, Nan-Ei Yu, et al., Eu doping effect on the radiation resistance in BGO scintillator, J. Korean Physical Society, 1998, 32: 1123~1126

46 任国浩. 氟化铅晶体的生长缺陷及其掺杂效应. 上海硅酸盐所博士论文, 1998

47 D. F. Anderson, et al, A search for scintillation in doped and orthorhombic lead fluoride, Nuclear Instruments and Mothods in Physics Research, 1994, A342: 473~476

48 沈定中等. 晶体 X 射线激发的发射谱. 无机材料学报, 1995, 10 (1): 11~16

49 沈定中等. 晶体常温下闪烁性能探索. 中国科学 (E), 1998, 28 (1): 46~50

50 R. D. A ppuhu et al., Electirmagnetic calorimetry with lead fluoride erystal, Nuclear Insrtumets & Methods in physics Research, 1994, A350: 208~215

51 Studenikin Pavel Aledeevich (RU), Zavartsev Jurydmitrevich (RU). Scintillating Substance and Scintillating Wave – guide Element [P]. European Patent: EP1004899, 2001-05-31

52 Loutts G B, Zagumennyi A I, Lavrishchev S V, et al. Czochralski Growth and Characterization of $(Lu_{1-x}Gd_x)_2SiO_5$ Single Crystals for Scintillators [J]. J. Crys. Grow. , 1997, 174: 331~336

53 Pichler B J, Rafecas M, Schlosshauer M, et al, LGSO Scintillation Crystals Coupled to New Large Area APDs Compared to LSO and BGO [J]. IEEE Trans. Nucl. Sci. , 1999, 46 (3): 289~291

54 Antich P, Parkey R, Tsyganov E, et al. Compatison of LSO Sample Priduced by Czochralski and Modified Musatov Methids [J]. Nucl. Instr. Meth. A, 2000, 441: 551~557

55 Garmash V M, Ya. Beloglovski S, Lubetsi S L. Industrial Manufacturing of Cerium-doped Lutetium Silicate Crystals on Enterprise Joint-stock-Company "North Crystal" [J]. Nul. Instr. Meth. A, 2002, 486: 106~110

56 Iwanczyk J S, Tull C R, Macdonald L R, et al. New LSO Based Scintillators [J]. IEEE. Nucl. Sei. , 2000, 47 (6): 1781~1786

57 Eric Bescher, Robson S R, Mackenzieand J D, et al, New Lutetium Silicate Scintillators [J]. J. Sol. Sci. Tech., 2000, 19: 325~328

58 吴光照, 张新民, 朱汝德等. Ce: Lu_2SiO_5 闪烁晶体生长 [J]. 人工晶体学报, 1996, 25 (2): 175~176

59 Liu H F, Bao C, Watanabe Mitsuo, et al. Investigation of LSO Scintillators for High Resolution PET Detectors [J], 光子学报, 2000, 29 (5): 449-452 (in English)

60 秦来顺. 硅酸镥闪烁晶体的研究进展与发展方向 人工晶体学报. VOL. 32. No4. (2003)

61 Suzuki H, Tombrello T A , Melcher C L, et al. UV and Gamma-ray Excited Luminescence of Cerium-doped Rare-earth Oxyorthosilicates [J]. Nucl. Instr. Meth. A, 1992, 320: 263~272

62 Suzuki H Tombrello T A, Melcher C L, et al. Light Emission Mechanism of Cerium Doped Lutetium Oxyorthosilicate [J]. IEEE Trans. Nucl. Sei., 1993, 40 (4): 380~383

63 Naud J D, Tombrello T A, Melcher C L, et al. The Role of Cerium Sites in the Scintillation Mechanism of LSO [J]. IEEE Trans. Nucl. Sei., 1995, 43 (3): 1324~1328

64 Masaaki Kobayashi, Mitsuru Ishii, Melcher C L. Radiation Damage of a Cerium-doped Lutetium Oxyorthosilicate Single Crystal [J]. Nucl. Instr. Meth. A, 1993, 335: 509~512

65 Dorenbos P, et al. Afterglow and Thermoluminescence Properities of Lu_2SiO_5: Ce Scintillation Crystals [J]. j. phys. Condens. matter,, 1994, 6: 4167

66 Dorenbos P, et al. Scintilltion and Thermoluminescence Properities of Lu_2SiO_5: Ce Fast Scintillation Crystals [J]. j, Lumin., 1994, 60: 979

67 Cooke D W, Bennett B L, Muenchausen R E, et al. Intrinsic Trapping Sites in Rare-earth and Yttrium Oxyorthosilicates [J]. J. Appl. Phys., 1999, 86 (9): 5308~5310

68 王福良. 宝石及宝石评价. 地质出版社, 1993

69 李劲松, 赵松龄. 宝玉石大典: 上, 下. 北京: 北京出版社, 2000

70 何雪梅, 沈才卿, 吴国忠. 宝石的人工合成与鉴定. 北京: 航空工业出版社, 1998

71 吴瑞华, 王春生, 袁晓江. 天然宝石的改善及鉴定方法. 北京: 地质出版社, 1994

72 潘兆橹. 结晶学与矿物学 (上, 下). 第 3 版. 北京: 地质出版社, 1993

73 董振信. 宝玉石鉴定指南. 北京: 地震出版社, 1995

74 李娅莉, 薛秦芳. 宝石学基础教程. 北京: 地质出版社, 2002

75 李兆聪. 宝石鉴定法. 北京: 地质出版社, 2001

中 国 材 料 工 程 大 典
CHINA MATERIALS ENGINEERING CANON

第9卷 无机非金属材料工程(下)

第7篇

无机涂层材料

主 编 丁传贤 赵金榜 陈杰锋

编 写 赵金榜 丁传贤 陈杰锋

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会

第1章　概　　述

1　涂料的定义及其特性

涂料传统上被称为“油漆”，系一种液体或粉末状的半成品，通过相应的施工工艺涂覆在物体表面而形成具有保护、装饰或特种功能的不透明或透明固态连续膜涂层成品。通常，涂层厚度为数微米到数百微米，它对底材起保护、装饰或赋予特殊功能（电性、磁性、光学性、热性能、力学性能、界面化学性能、生物化学性能和媒介性能等），用途广泛，各种建筑工业产品均有其使用之处。随着国民经济发展和科学技术的进步，涂料必将发挥更多、更好和更新的作用。

涂料由基料、溶剂、颜料和助剂所组成，基料或称成膜物质，是构成涂料的基础，具有粘接涂料中其他组分形成涂层的功能，并对所形成的涂层性能起着决定性的作用。溶剂是使液态涂料完成涂覆所必需的组分，它不会留在涂层中，溶剂将涂料中基料溶解或分散成液态以易于涂覆，涂覆后即从涂膜中挥发，使涂膜形成固态的涂层。涂料中溶剂通常是挥发性液体，颜料本身不能单独成膜，但它能使涂层呈现色彩、具有遮盖被涂物件的能力，并发挥装饰和保护作用，增强涂层的力学性能和耐久性能，为涂层提供某种特定功能，如防腐蚀、隔热、导电、防污、阻燃等，颜料分有机颜料和无机颜料，以后者为主。助剂在涂料中所占比例很少，在涂料成膜后作为涂层一个组分，助剂的作用很关键，无论涂料在生产、制造、储存、运输、施工以及涂料成膜期间或成涂层后都需要助剂，助剂品种有消泡剂、润湿剂、乳化剂、防沉淀剂、催干剂、固化剂、流平剂、防流挂剂、杀菌剂、阻燃剂和紫外线吸收剂等。

涂料根据基料的种类可分为无机涂料和有机涂料两大类。无机涂料还包括有机基料与无机基料的复合涂料。作为无机涂料所用的基料有硅酸盐、金属磷酸盐、硅酸乙酯、胶体二氧化硅、金属烷氧基化合物、碳-氮化合物等以及有机-无机复合化合物等。从无机涂料所形成的涂层看，其所具有的基料分子主链上构成元素的结合常为共价结合或离子结合。其一般为 Si、B-N、B-O，而有机涂料中成膜基料分子主链为 C-C 结合，显然无机基料分子主链上构成元素的结合能要比有机基料大得多，且无机基料分子的元素构成还有离子结合，这就决定了无机涂料的耐热、耐光、耐老化性能较好，与有机涂料相比，在柔软性、可挠性、耐冲击性和装饰性等方面较差，无机涂层在有机溶剂或水中不溶。构成无机涂料的无机基料所用原料常来自于天然矿物，经酸、碱溶解并精制产生金属离子，再经碳还原成为起始物质来进行制造。故常采用氧化物类（如硅酸盐、二氧化硅等），非氧化物类（如碳化硅、氮化硅等），有机无机复合类（如烷氧基金属化合物等）等。从资源、经济方面来看，多选用硅元素的化合物作为制造无机涂料所用基料的起始原料。

有机涂料所采用的基料来源有限，无机涂料、有机涂料特性比较可见表 7.1-1。

表 7.1-1　无机涂料与有机涂料之间的特性比较

项目	无机涂料	有机涂料	长处
资源保有量	几乎无限	有限	无机涂料优于有机涂料
对大气、水质污染性能	几乎无污染	有	无机涂料优于有机涂料
耐热、防火性	不燃（约400℃）	可燃（约200℃分解）	无机涂料优于有机涂料
耐候（光）性	几乎无变化	有限（受紫外线影响）	无机涂料优于有机涂料
硬度	硬（铅笔硬度可达6H以上），耐擦伤	软（在4H以下），易擦伤	无机涂料优于有机涂料
耐油、耐溶剂性	优	差（膨胀、溶介等）	无机涂料优于有机涂料
对底材附着性	有选择性	有选择性	无机稍优，但必须对底材表面处理
耐污染性	难污染	易污染	无机涂料优于有机涂料
耐腐蚀性	很强	稍弱	无机涂料优于有机涂料
涂层随时间的变化	几乎无变化	随时间性能变差（粉化等）	无机涂料优于有机涂料
耐化学品性	很强	稍弱（特殊品种除外）	无机涂料优于有机涂料
柔韧性	差	优	有机涂料
涂装加工性	自由度小	自由度大	有机涂料
美观性	光泽及鲜艳性差	优	有机涂料
涂层透水性	透水通气性大	透水通气性小	有机涂料
成膜性	差	良	有机涂料
溶剂中可溶性	差	良	有机涂料
储存稳定性	差	良	有机涂料
耐粉化性	差	优	有机涂料

无机涂料的涂装的方法要比有机涂料所用的方法多，它除可用有机涂料应有的涂装方法外，还可采用表 7.1-2 所列的其中一些方法。

表 7.1-2　无机涂料的施工涂装方法分类

固相法	粉末涂装法、搪瓷法（有机涂料无）、火焰喷涂法（有机涂料无）等
液相法	1）涂料涂装法包括：喷涂、辊（滚）涂、浸涂涂装法、电泳涂装法、溶胶-凝胶涂装法、常温固法法、加热固法（烘烤）法和光固法等； 2）化学反应沉积法； 3）电介沉积法包括（阳极反应、阴极反应）

续表 7.1-2

气相法	1）物理真空镀膜有真空镀膜、离子体预涂法、溅射法等 2）化学气相沉积法有高温法、低温法、等离子体法、光束法等

2 无机涂料的作用和地位

无机涂料的用量虽少于有机涂料（占涂料总量的1%），但它对人类使用涂料的历史产生过影响，最早使用涂料是在石器时代，当时用有色黏土、炭黑等无机材料制成无机涂料。涂料按用途分为建筑涂料、工业涂料和特种（功能）涂料三类，在建筑涂料领域（约占整个涂料用量的40%～45%），无机涂料曾统领过一段时间，并占到世界建筑涂料总量的40%左右。

国内有不少无机涂料用在一些建筑工程后均有10年之久的效果，其涂层迄今完整良好。目前国外建筑涂料产品中也不乏无机涂料的新品，芬兰奥补地罗克公司的新型多功能墙体无机涂料就是一例。这种涂料对环境友好，能经受炎热和严寒，施工方便，性能优异，富有多样化色彩。建筑外墙涂料的重要发展方向中就有高性能有机-无机复合涂料。功能性建筑涂料是建筑涂料的主要发展目标之一，鉴于无机涂料的独特功能，其用量也不小，并有很好的发展前景。

在工业涂料领域无机涂料也有相当广泛的应用，工业涂料约占涂料用量的40%～50%，以船舶涂料和大型钢结构涂料为例，其中无机富锌涂料应用十分广泛，如欧、美、日等工业发达国家用此十分普遍，其年增长率在26%以上。无机富锌涂料可用于一般大气和海洋环境中，它在船舶用钢材上可作为预处理车间底漆（这种预处理车间底漆用量约占船舶涂料总用量的20%～25%），用在船舶上层建筑、跨海大桥、铁塔、油田设施、海上采油平台等大型建筑方面。国内外许多大型钢结构设施都采用此作防锈底漆，在众多的防锈底漆中无机富锌涂料是其中的皎皎者。尽管有机富锌涂料用得较多，但与无机富锌涂料相比要略逊一筹，它具有有机富锌涂料所没有的覆盖金属底材邻接区域的周边防腐效应。澳大利亚一条400 km长、760 mm直径的管道只涂无机富锌涂料，并架设在地面上，穿过草地和盐滩，沿经海岸线，涂装后30年来无腐蚀和任何涂层损坏的现象。无机富锌涂料具有优异的耐溶剂性，它可作为包括汽油和所有类型的石油产品之类溶剂用储槽涂层，使用期效达20年以上。澳洲摩根-怀厄拉用水性无机富锌涂料涂装的250 km输油管道等，历经50多年各种气候的浸蚀，至今仍保持如新。

特种涂料如防火涂料、耐高温涂料、隔热保温涂料、导电涂料、超硬涂料和金属热处理涂料等是无机涂料使用的强项，如无机防火涂料是目前国内用量最大的防火涂料品种。

涂料工业今后发展方向将是朝着水性化、无溶剂化、无公害化、高性能化、多功能化以及节能、省资源化的方向发展，无机涂料能多方面满足这些要求，无机涂料所用原材料来源丰富，价格比较低廉，且可减少对石油工业的依赖，为许多有机涂料所不及，对环境污染小，能耗低。近年来，一种有机-无机复合涂料震动了国内外涂料工业界，它有广阔的应用领域，可以预料，无机涂料必将在未来的涂料工业里展现出更加灿烂的前景。

3 无机涂料国内外发展近况及趋势

目前，国内外对无机涂料的研究和开发主要集中在高性能无机锌涂料及有机-无机复合涂料两方面。

无机锌涂料是一种无机涂料，所用的基料是水玻璃，系水溶性碱金属硅酸盐水溶液。水性无机锌涂料最初用热固性无机（富）锌涂料，1942年始有较大规模应用，但存在着实际操作问题，即需要约149℃高温烘烤才能形成不溶性的锌-硅酸盐涂层，此涂层具有极好的防腐蚀效果。然后是后固化无机（富）锌涂料，此用磷酸铵盐作固化剂以代替加热，旨在室温下形成硅酸锌的聚合物结构，可用喷枪喷涂于任何几何形状或大小的结构部件上，该涂料具有优异的附着力、柔韧性、机械特性以及防腐蚀性，曾在美国北卡罗来纳州的库尔海滩24.4 m长的曝晒架上进行长达17年以上试验，显示无腐蚀倾向，在样板边缘无粉化、变色或涂层厚度损失迹象，缺点是涂料固化后要用水清洗涂层表面以除去多余的固化剂和其他副产物，造成施工麻烦。20世纪60年代我国用此高模数硅酸钠制成的富锌涂料推广于渔轮上，其效果甚好。自固化无机富锌涂料有二类：一类是水溶性自固化无机富锌涂料，其基料是硅酸锂类，涂膜能自行固化，无需喷H_3PO_4或$MgCl_2$溶液，较为简便，防腐蚀性亦佳；另一类是硅酸钾类自固化无机富锌涂料，此涂料与硅酸钠、钾类型涂料相比在耐水性、耐温性方面要好，自干速度快，但价格较贵，在美国已用于各地的大桥、储槽外壁和工业结构上，代表性的有美国自由女神像内部钢结构、巴拿马运河闸道、金门大桥、俄勒岗州钢铁大桥、海军舰艇、澳大利亚埃索石油公司的海上钻井设施钢铁结构等方面。中国天津化工研究院于20世纪80年代初研制成功国内最早的水性硅酸锂富锌涂料。国内恒竟庭科技发展公司与美国费城化学股份有限公司开发成功模数高达5.7的水性无机硅酸盐树脂涂料，性能与美国的同类产品相媲美，其售价远低于美国产品，现已广泛用于海军舰艇和油槽、储槽、桥梁等钢结构中。这种水性涂料低黏度，对环境无污染，一次涂装可达80～100 μm干涂层厚度，有优良的附着力和耐水、耐油、耐腐蚀和耐化学品性，长期耐温达400℃，瞬间耐温800℃以上，干燥迅速，形成的涂层有陶瓷般硬度且耐磨，不会因焊接和切割而受损伤。

在高性能功能性无机涂料方面，美国国家航空和航天局开发了硅酸铝耐火纤维-SiO_2气凝胶复合涂料，其采用硅酸铝耐火纤维，将纳米孔结构的气凝胶填满耐火纤维间的孔隙，此涂层比传统耐火纤维的涂层热导率低一倍以上，并用来制造美国航天飞机的隔热瓦，效果良好。人们发现，超微细的二氧化钛（粒径在7～200 nm）在紫外线辐照下产生带负电的电子和带正电的空穴，这些空穴-电子对会产生一些游离基，使附着在表面的如NO_x等有机物质氧化分解，产生杀菌、净化、脱臭、防沾污、净化大气和净化水质的作用。由此形成的无机涂层会捕捉或吸附空气中有害气体，起到净化大气的作用，并具备自清洁功能，在日本已有20种以上产品上市。再有一种新型双组分膨胀型无机防火涂料，它是由液体碱性硅酸盐基料和固体碱性硅酸盐粉末所组成，涂于已用树脂粘接到钢上的0.4 mm厚玻璃纤维层上，涂层厚度为1 mm，当温度达到250℃时，涂层就释放出水汽，而起着发泡剂作用，可用于有限空间或不通风之处。另一种具有类似人与动物呼吸功能的水性无机涂料，其基料粒径为4～6 nm，此无机涂料涂层间隙极小，只能透过水蒸气，但不透水。因此涂层就可吸附墙面部分水汽，如底材有残余水分，则在温度升高时就变为水汽透过此涂层释出，具有类似呼吸的功能，使居室舒适，在日本住房内已得到应用。

无机涂料的飞快发展应归功于溶胶-凝胶技术的开发，溶胶是其粒径为纳米级液体分散状态的物质，而其颗粒成为不流动半固体状态时，称为凝胶。溶胶-凝胶法的主要反应步骤是将前驱体溶解于溶剂（水或有机溶剂）中以形成均匀的溶液，如前驱体是无机盐或金属醇盐，则此溶质与溶剂产生水解或醇解反应，生成物聚合成1 μm左右的粒子并组成溶胶，后者经蒸发干燥变为凝胶。这种技术称为溶液-溶胶-

凝胶技术，该技术的全过程可用图7.1-1表示。溶胶-凝胶技术的优点是：产品纯度高，粒度均匀，使用温度低，反应过程易控制，且由一种原料起始，改变其工艺过程即可获得不同低污染或无公害高性能的产品。

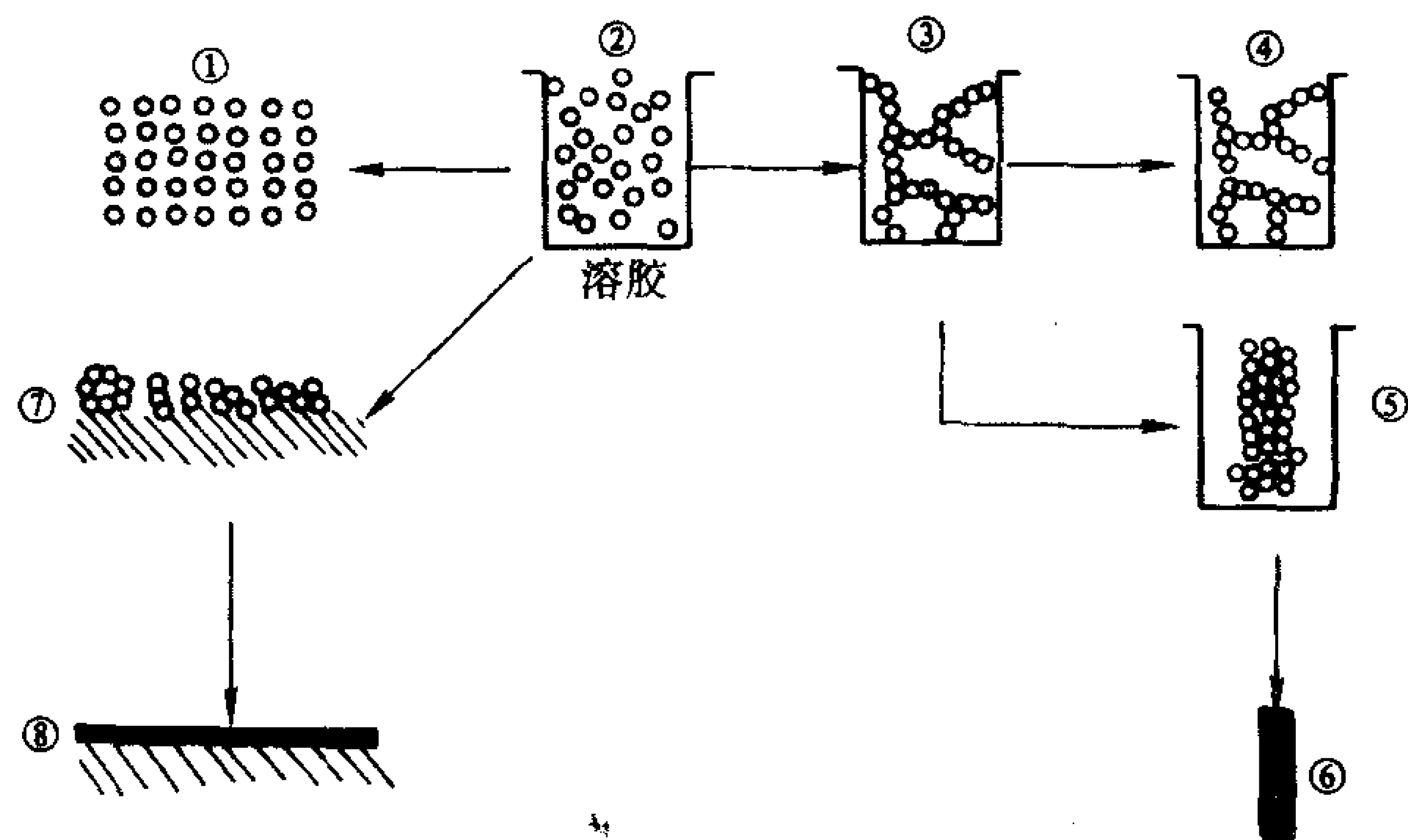


图 7.1-1 溶胶-凝胶技术示意

①获得的粒度均匀颗粒；②均匀的溶胶；③湿凝胶；④通过萃取法除去溶剂或蒸发而获得的气凝胶；⑤干凝胶；⑥经烧结得到致密陶瓷体；⑦由溶胶作涂层，则凝胶化和蒸发得到的干凝胶；⑧加热后获得致密涂层

溶胶-凝胶技术真正在涂料中使用是在20世纪80年代并被誉为"变色龙"技术。它将有机涂料与无机涂料两者的长处结合起来。1985年，Schmidt. H制成了一种新型基于在无机-有机组成之间能形成化学键的非结晶性固体，其后出现了大量无机-有机复合物用于涂料工业。制备有机-无机复合物材料一般可分为二步。例如以烷氧基有机硅烷或元素周期表中Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ族中的某些元素合成烷基化合物及某些无机盐类作为成膜基料，先将它们溶于乙醇或丙醇溶剂中，在盐酸催化剂存在下，进行水解聚合成透明胶体分散体，然后在此分散体中添加所需要的颜料和助剂等，制成溶胶-凝胶涂料，将此涂料涂覆在底材上，经水解、缩聚和热解后固化成氧化物涂层或带有金属的氧化物涂层（如渗入金属粉末），因操作工艺不同又可分为预掺杂法和凝胶浸渍法等。用溶胶-凝胶法制备的无机-有机杂化物一般采用烷氧基化合物和有机活性剂 $R_nSi(OR)_{4-n}$ 或聚合物单体一起进行水解或聚合反应，同时还可以加入功能性组分，所得到最终材料是无机物和聚合物的互穿网络结构，且将有机高分子和无机分子有机地连接起来，其间存在着较牢固的键结合力，这与一般互穿网络结构材料不同，它能使有机和无机杂化物达到分子级分散水平，从而改善了网络结构，并将有机-无机材料性能融为一体，赋予新的性能，它有着其他的材料制备方法不可比拟的优异性，传统有机和无机复合的方法只是达到物理状态的共混，复合性能极不稳定，这种技术所获有机-无机复合涂料却有有机聚合物所具备的坚韧性、美观性、弹性等，又有无机材料的硬度、耐化学品性、耐候性等综合性能。如文献［50，51］报道的常温固化、超耐候和超低污染型有机改性的无机涂料，其耐候性能和其他重要性能与氟树脂涂料相当，Blizzard等将正硅酸乙酯的缩合物与含丙烯酰氧基的三硅氧基硅烷反应制成有机-无机杂化物，加到常规汽车罩光清漆中能提高汽车涂层的耐擦洗性和耐酸雨腐蚀性。齐川宽信采用二氧化硅微粒子改性和含HALS（位阻胺）之有机树脂制成的涂料有出色化学物理力学性能和耐沾污性，耐候性堪与含氟树脂相匹敌，在建筑物内外装饰、钢铁构造物、混凝土建筑物、车辆内外表面等有潜在的应用。而Peter Bier则将烷氧基铝和氢氧基氧化铝与四乙氧基硅烷以及缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷缩合，制成的涂层似玻璃，耐刮，有优异的弹性、硬度、热稳定性和耐化学品性以及耐候性，可用于聚碳酸酯塑料件上等。近年来在涂料界防腐蚀领域方面最重要的进步仍是采用环氧-硅氧烷杂化的树脂制成的防护涂料，它是采用硅氧烷作母体，支链上有环氧和烷氧基功能团链，用氨基硅烷和多元胺作固化剂，双组分，25℃下施工，在涂有环氧锌粉底漆的钢结构构上涂上此涂料后，与用环氧锌粉底漆、环氧中间涂层和脂肪族聚氨酯面漆的系统作盐雾、耐湿和耐化学品性试验以及加速耐候试验比较，此涂层在后者之上，且耐候性更优异，其黏度低，可制成高固体涂料且VOC极低。在涂料用量最大的醇酸树脂中，用无机材料通过溶胶-凝胶法可进一步提高醇酸树脂涂料的性能，如聚合豆油涂层的铅笔硬度为2B，而用四异丙氧基钛或四正丙氧基锆等作前驱体，制成的聚合豆油陶瓷合金涂层硬度高达5~7H，这是一般涂料难以达到的。对此，日本与欧洲一些国家提出涂料无机化。在美国，从2001年到2003年三次国际会议上有70余篇涉及有机-无机杂化物的涂料论文，在2002年2个月内有关这些产品的专利占全部涂料专利的5%，这颇能见证人们对有机-无机复合材料及其涂料发展的重视程度。

值得一提的是纳米技术吸引着众多的各个工业的巨额资金，作为涂料工业，也正想知道纳米级粒子如何对现有产品的使用性能和功能起着怎样的影响，以及由此纳米级粒子所产生的目前尚未知晓的性能会产生完全新颖的制品。所谓纳米体（有时称为纳米粉），其粒度至少在一个坐标上为1~10 nm的等级，一般是在三个坐标上有此等级。纳米材料具有量子尺寸、小尺寸、表面、宏观量子隧道和介电限域等效应，它具有尽可能高的表面积，因此用于涂料中就能为现有或未来的涂料提供十分特殊的性能，使涂料在力学、光学、电子和磁学性能上有了新的飞跃，然而对于纳米材料最大的挑战是防止这些粒子聚集，如果这些聚集发生在涂料里这不仅不能使纳米材料发挥出应有的作用，而且还会对涂料产生十分不利的影响，因此将纳米粉体稳定地分散在涂料里是使用好纳米组分涂料（nanocomposite coatings）或纳米结构涂料（nanocomposite coatings）的最关键要素。据美国一家公司In-tCap分司所组织的"纳米组分涂料智能性"研讨会上所收集的2003年世界各地专利出版物的统计，约有3200篇美国专利涉及纳米粉体涂料报道，而1997年为1200篇，1992年为600篇，可以足见国外对纳米材料应用于涂料的重视程度，无论美国政府、工业企业大学、研究院实验室，对于"纳米"的涂料项目，都十分关注，凡可获得新材料、新产品之类，采用纳米技术的占有相当的份额。目前，纳米材料在国外已在工业涂料产品上使用，它们不仅能改善涂料的耐磨损性以及对环境因素的抗性，而且用于工业上和军事上已有不少报道，纳米材料还赋予涂料防污性、杀菌、透气、吸尘、净化空气的功能。例如，在硅藻土中加入一定量的采用聚变技术制成的新型水泥，再加入一定比例的水分，由于硅藻土是腐化的植物性浮游生物沉淀而形成的能耐高温物质，它所含有的超细微孔比木炭涂料抗菌杀菌等特殊功能，而且还能有效消除引起哮喘病、过敏症和特异反应性皮炎等变态反应源；我国河南省纳米材料工程技术中心开发成功的纳米微粒吸波涂料能够有效防护手机、微波炉的电磁辐射；中国科学院沈阳金属研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室研究发现，0.5%（质量分数）的纳米二氧化钛加入含环氧树脂的防腐蚀涂层中，能使其耐腐蚀性得到显著提高，研究发现，纳米二氧化钛与环氧树脂之间发生了化学反应而使其屏蔽效果明显增强，同时又抑制了涂层上针孔的增加。而纳米材料目前基本上用的是无机粒子，其品种有二氧化硅、二氧化钛、氧化锌硫酸钡、滑石粉、碳纤维、金属银等微细粒子，来源丰富，世界各大涂料公司也竞相开发，如AK-20Nobel公司开发用于卫生型涂料用纳米材料，BASF AG开发

用于高抗划伤性涂料用着色剂纳米材料，Degussa公司开发用于“荷叶效应”自清洁涂料用纳米材料和Praxair公司开发用于金属表面用耐磨损性纳米材料等。21世纪是纳米材料发展和应用的时代，近年来在涂料领域里的许多新品不少源于纳米技术，因此有人说纳米技术基本上将覆盖整个涂料工业，其产品将是替代许多常规涂料的优选品种之一，在此绍一些纳米材料在涂料的应用。

1）耐久性涂料　纳米尺寸的氧化锌、氧化铜或掺杂氧化锌等可均匀分散在许多品种的涂料配方里，如聚氨酯、丙烯酸和醋酸乙烯中，在紫外线固化料、热固性涂料以及水性涂料体系里显示出效果，即它们能给予这些产品长效抗菌或抑菌效果。

2）高性能和耐紫外线涂料　将纳米粉体加到表面涂料中能提供对有害的紫外线辐照的长效保护作用而不会显著影响光学清晰度、光泽、颜色或物理性能。由于经受紫外线暴露而使底材降解是一个老问题，不管底材是金属（汽车清漆涂层）、玻璃（窗户和建筑物罩光），或聚合物（塑料片材和建筑产品），紫外线衰败作用对底材或底材防护件的长久使用性能至为紧要，纳米氧化锌，掺杂氧化锌或氧化铈加入到透明表面涂料中能有助于削弱不希望有的紫外线而不会明显牺牲其他所需要的性能。

3）耐磨性涂料　基于氧化铝的纳米材料用于表面涂料中能产生长效耐磨性而对光学清晰度、光泽、颜色或物理性质无显著影响，其消费市场包括：指甲擦亮剂、地坪，塑料罩光，照明灯罩和其他汽车部件，运输工具窗户及光学透镜。

4）船舶防污　纳米材料粒子保持在涂层网格里不易受海洋环境影响从涂料中渗出，而是缓慢地释出离子故有助于长效期防污。仅使用有机杀菌剂和氧化亚铜组合物难以达到海洋环境下抗微生物活性的耐久性要求，而纳米级氧化亚铜或掺杂氧化锌就能增加抗微生物活性的寿命，因此可扩大清洁和重新涂装的周期。

纳米技术与涂料工业发展密切相关，就无机涂料来说，无机涂料发展的最高形式——有机-无机复合树脂及其涂料的制造中也离不开纳米技术的使用；涂料工业受到环保方面的控制，涂料工业今后发展方向是水性化、无溶剂化、粉末化、射线固化、无公害化、节能化、再循环使用化、性价有效化、高性能化和高装饰性化涂料，这些都需要纳米技术支撑，而21世纪涂料工业最重要的发展方向之一是涂料智能化，这是新一代的涂料——智能型（smart）涂料，虽然属于此范畴的电磁干扰屏蔽涂料、导电涂料已经用了几十年，但进入21世纪以来，智能型涂料的发展之势远非昔日可比，这种智能型涂料采用智能性材料加以设计，呈现出不同凡响的功能，或以革新的方式达到独特的使用性能，它是一种以可控制和再现的方式来感受并回应外界中的一些变化，即相对于其物理环境中的这些变化使该涂料能以改变温度、电场、压力、声音、颜色和照明等的形式显现出来，这些智能型涂料的制备和支撑技术，全凭纳米材料和有机-无机杂化技术的运用，在大多数情况下智能型涂料是依赖于无机材料所显示的功能和所起的主导作用，因此纳米技术和有机-无机杂化技术的功效决不可没。

编写：赵金榜（上海市涂料研究所）

第2章 无机涂层材料与涂层

随着现代涂层制备技术的发展，各种功能涂层相继出现，如航天器用热控涂层、航空发动机用热阻涂层、武器装备用的隐身涂层、建筑玻璃上的反光涂层和低辐射涂层、各种耐磨和耐腐蚀涂层、用途广泛的智能涂层和与人类健康密切相关的医用生物涂层等。本章着重叙述了无机涂层的组成、结构、性能和应用。此外，对其制备工艺与工艺过程也作了必要的介绍。

1 等离子体喷涂陶瓷涂层材料

等离子体喷涂是制备陶瓷涂层的重要工艺技术，它是利用电弧等离子体作为热源将粉末材料熔化，经高速气流雾化并撞击于基体材料表面形成涂层。依据涂层材料的组成和结构，涂层具有高温防热、耐磨损、抗腐蚀、化学催化、生物相容、红外辐射、电导和绝缘等各种功能，在工业各部门获得了较为广泛的应用。等离子体喷涂涂层制备工艺和应用已有较多的专著介绍。本节扼要地叙述了等离子体喷涂陶瓷涂层材料的结构和性能。

1.1 等离子体喷涂涂层工艺

等离子体喷涂已有40多年的历史，较为成熟。已发展成大气喷涂、低压喷涂和水下喷涂等多种工艺技术。用于喷涂的材料较多，主要有氧化物、碳化物、硼化物及各种金属。

等离子体喷涂的核心是等离子体喷枪，它是由水冷环状阳极喷嘴、钨阴极和枪体组成，详见图7.2-1。

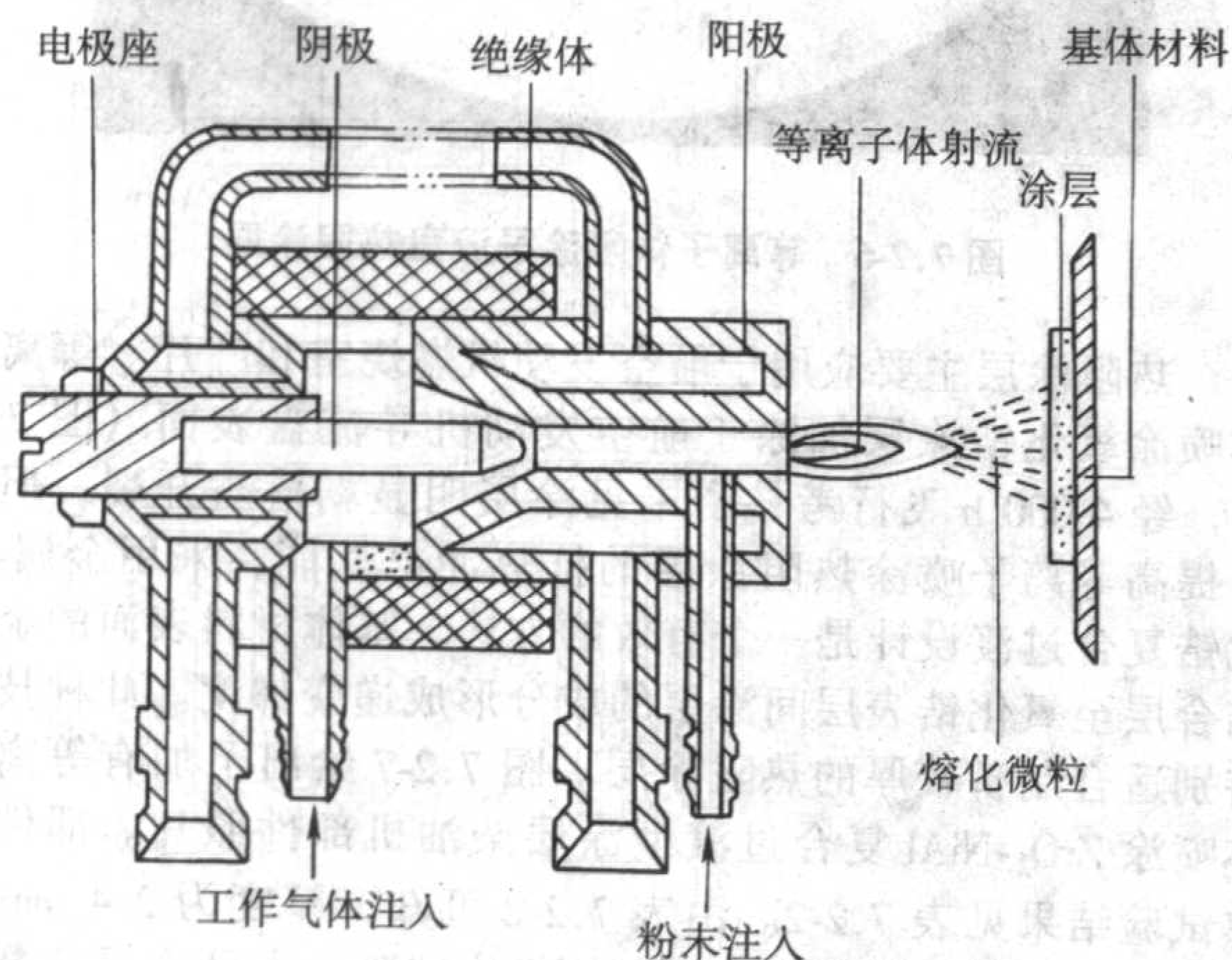


图 7.2-1 电弧等离子体喷枪示意图

等离子体发生气体（Ar、N_2、He和H_2）注入等离子体喷枪，接通直流电源（20～100 kW），气体被电弧加热离解形成电弧等离子体。此种电弧等离子体处于非平衡状态，具有较大的轴向与径向温度和速度梯度，见图7.2-2。

被喷涂材料在喷枪出口处注入等离子体熔化，以较快的速度撞击基体金属表面，铺展、堆积形成涂层。因此，等离子体喷涂涂层具有明显的层状结构，并有众多的气孔和裂纹，见图7.2-3。

涂层中的气孔和裂纹大多平行于涂层表面，呈条状，涂层中亦存在垂直气孔和裂纹。这些气孔和裂纹构成了涂层气孔率，涂层的气孔率在2%～20%之间。涂层的特定结构和气孔的存在决定了涂层的特性。等离子体喷涂氧化锆涂层具有低的热导率和优良的抗热振性能；氧化铬和氧化铝-氧化钛涂层有优良的耐磨性能；羟基磷灰石涂层与某些硅-钙基涂层的粗糙表面有利于动物骨组织的攀附生长。

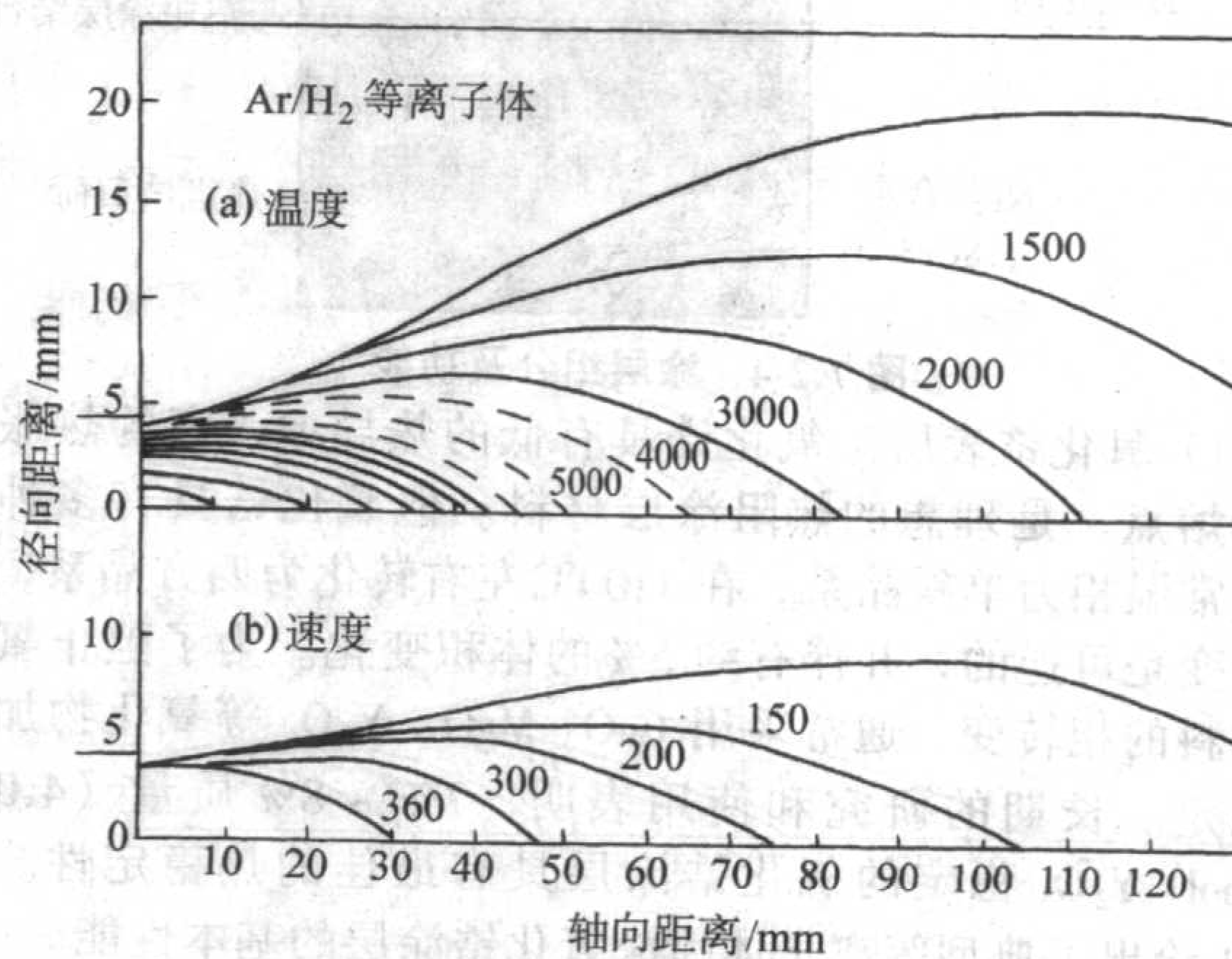
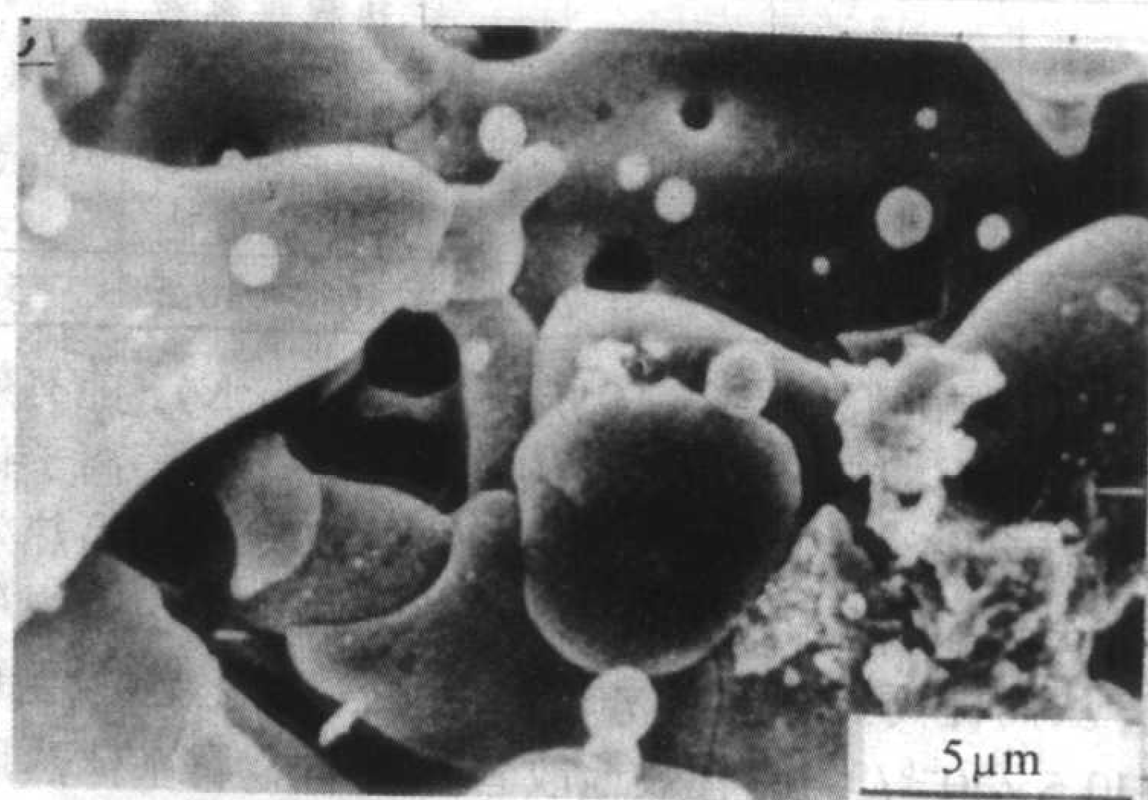


图 7.2-2 等离子体温度和速度图



(a) 氧化铝－氧化钛涂层



(b) 氧化锆涂层

图 7.2-3 典型陶瓷涂层的表面和断面照片
（a）表面；（b）断面

1.2 热阻涂层

热阻涂层主要指氧化锆基高温防热涂层，通常采用电弧等离子体喷涂技术沉积。国外也有用电子束物理气相沉积技术制备，此种涂层的结合强度和抗冲击性较好，使用寿命也有较大的提高。但由于生产成本，特别是设备成本高昂，仅限于航空发动机叶片等小尺寸部件表面沉积涂层。目前，等离子体喷涂依然是制备热阻涂层的主要工艺技术。热阻涂层由金属基材、金属结合层和热氧化层以及氧化锆表层组

成，其组成和功能见图 7.2-4。

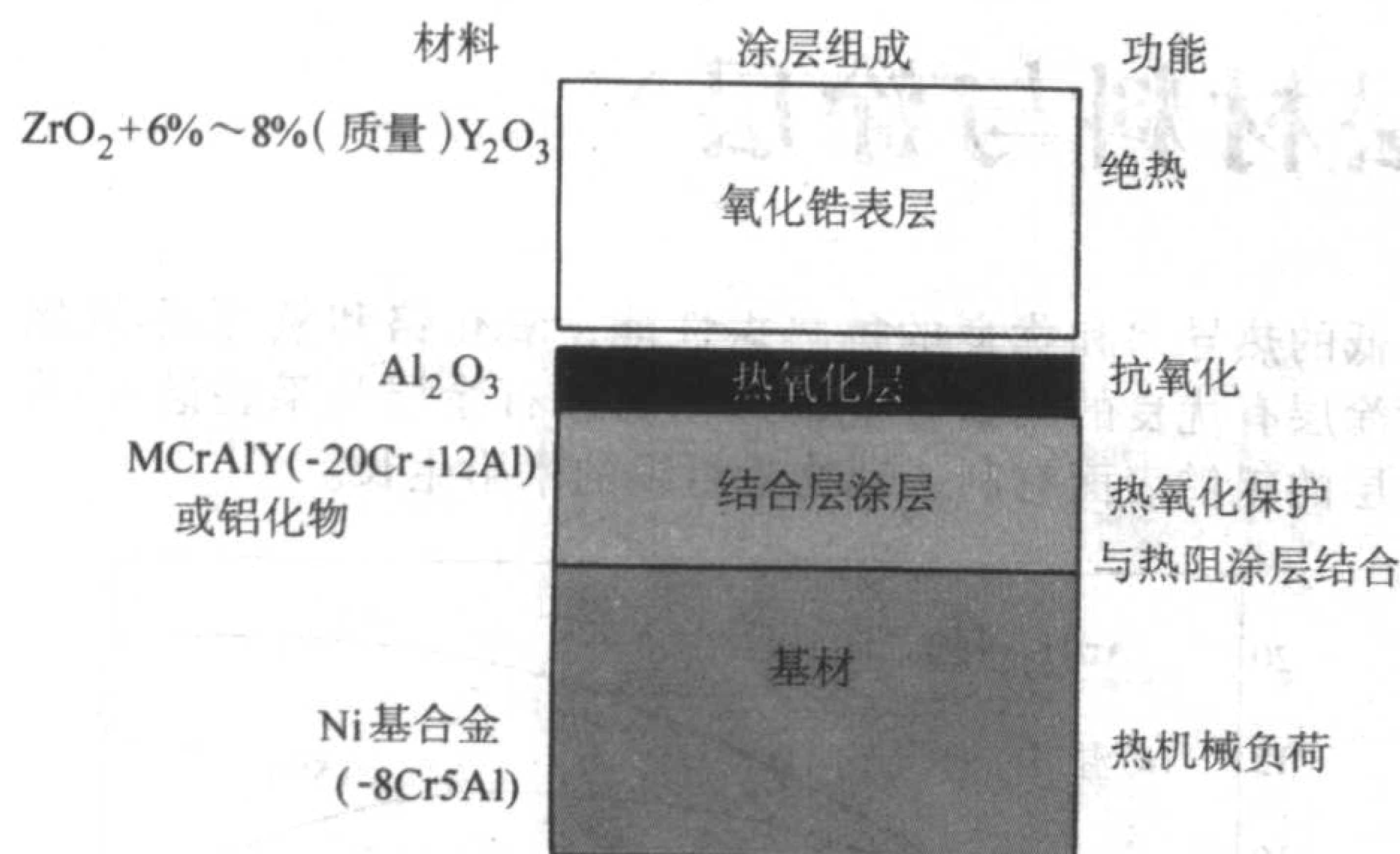


图 7.2-4 涂层组分及功能

1）氧化锆表层 氧化锆具有低的热导率、高的热胀系数和熔点，是理想的热阻涂层材料。但氧化锆具有多种晶形，常温相为单斜晶系，在 1100℃左右转化为四方晶系，这一转变是可逆的，并伴有约 5%的体积变化。为了阻止氧化锆材料的相转变，通常采用 CaO、MgO、Y_2O_3 等氧化物加以相稳定。长期的研究和使用表明，7%～8%质量（4.0～4.5mol）Y_2O_3 稳定的氧化锆涂层具有最佳的热稳定性。表 7.2-1 给出了典型等离子体喷涂氧化锆涂层的基本性能。

表 7.2-1 氧化锆涂层的性能

密度 $/g \cdot cm^{-3}$	气孔率 /%	热扩散率 $/10^{-3}cm^2 \cdot s^{-1}$	热膨胀系数（室温至 1 200℃）$/10^{-6}℃^{-1}$	显微强度 $HV_{0.2}$/GPa
5.4	12	1.7	10.0～10.5	5.6

氧化锆涂层的低热导率 [0.8～1.7 W/（m·K）] 能有效地阻滞热流向金属基体传递。在气流的冷却条件下，等离子体喷涂氧化锆涂层可使金属基体温度降低 100～150℃，其隔热效果详见图 7.2-5。热部件温度的降低，使高温合金能在更高燃气温度下使用，从而提高热机效率和改善环境。氧化锆涂层的高热胀系数(10.5×10^{-6}/℃)能有效地改善涂层与金属基体热胀系数

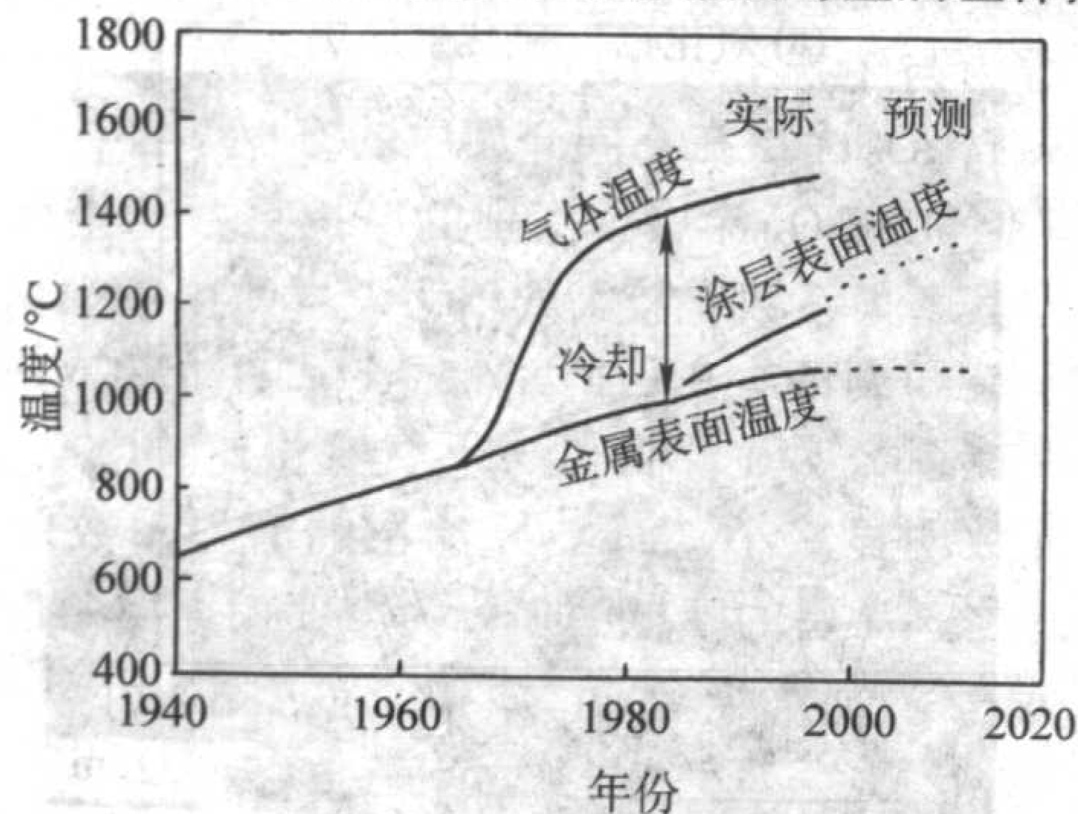


图 7.2-5 气体透平热阻涂层的隔热效果

（约 14×10^{-6}/℃）间的失配，有利于涂层与基体金属间的结合和改善涂层的抗热冲击性能。

2）金属结合涂层 为了改善氧化锆涂层与基体合金的结合和抗腐蚀性能，通常在金属基体表面加涂金属结合涂层。金属结合涂层的组分为 NiCr（Co）AlY，典型的成分为 Co-32Ni-21Cr-8Al-0.5Y。等离子喷涂金属结合涂层的厚度约为 100 μm。电子束物理气相沉积的金属结合涂层为 PtNiAl。在基材表面先电沉积 Pt 层，然后在富 Al 气氛中气相沉积 Al，Al 与基体中的 Ni 反应，形成 PtNiAl 结合层。

3）热氧化层 在 NiCr（Co）AlY 涂层的沉积和使用过程中不可避免地形成热氧化层。热氧化层主要由 Al_2O_3、镍和钴合金与氧化铝形成的尖晶石组成。热氧化层存在于金属结合层与表面氧化锆涂层之间。热氧化层对整个涂层的破坏和失效起着决定性的作用。热氧化层的形成虽可延缓基材的氧化失效，却易使氧化锆涂层遭受较大的热应力，由于长期的热循环最终导致氧化锆涂层的破损与剥落。

4）基体材料 热阻涂层的基体材料为镍基或钴合金，此类合金的熔点较高（1300℃），具有较高的高温强度以及抗氧化和耐腐蚀性能。

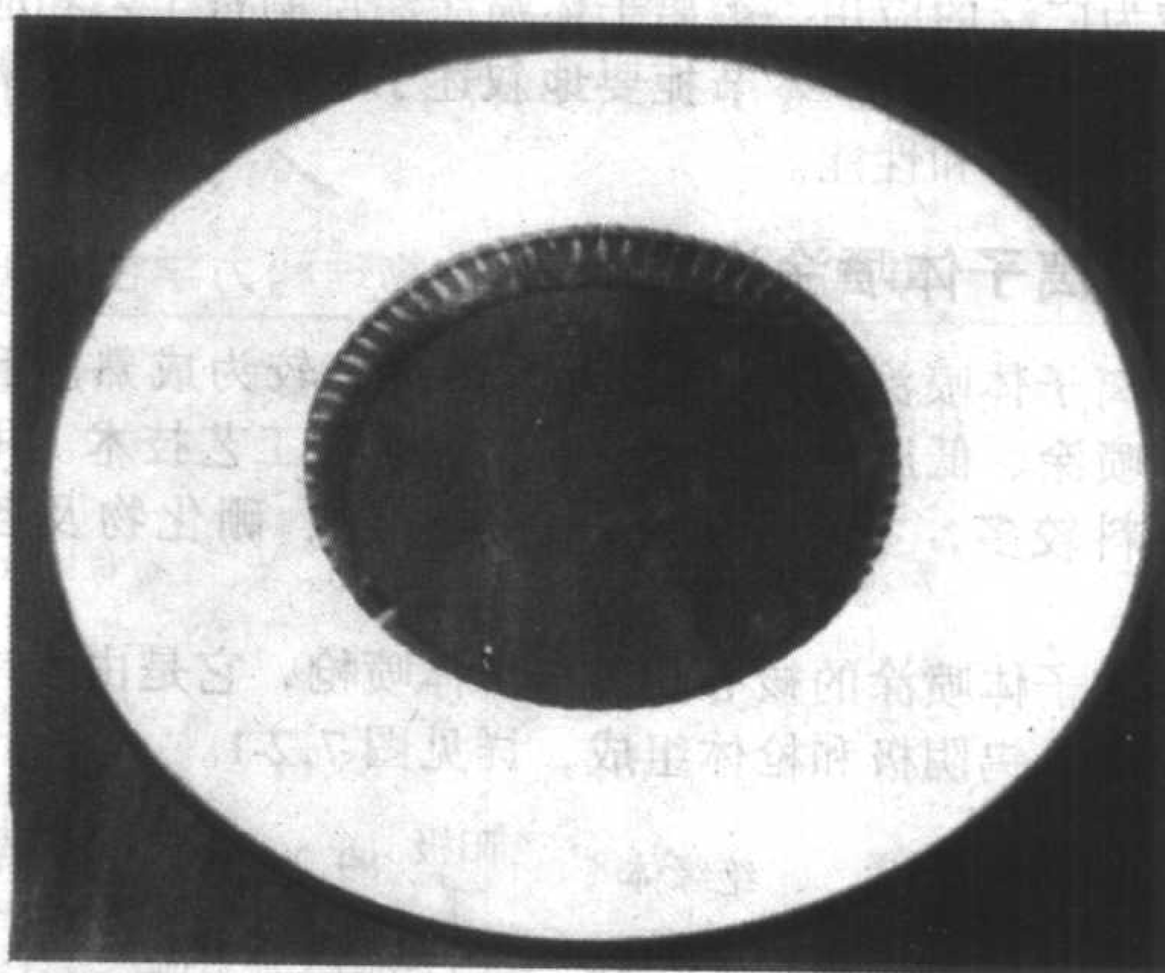


图 7.2-6 等离子体喷涂导流盘热阻涂层

热阻涂层主要应用于航空发动机燃烧室和叶片。等离子体喷涂氧化锆涂层加涂于航空发动机导流盘表面（图 7.2-6），经 4 000 h 飞行考核，未见涂层明显剥落与开裂。但为了提高等离子喷涂热阻涂层的抗热冲击性能，采用金属-氧化锆复合过渡设计是一个有效的方法，基体材料表面的金属结合层至氧化锆表层间涂层的成分形成递变梯度。此种技术特别适合制备较厚的热阻涂层。图 7.2-7 给出了加有等离子体喷涂 ZrO_2-NiAl 复合过渡型涂层柴油机部件照片。部件的热试验结果见表 7.2-2。由表 7.2-2 可知，厚度为 2.4 mm 的 ZrO_2-NiAl 过渡涂层经 200 h 全负荷热试验，未见涂层开裂和剥落。

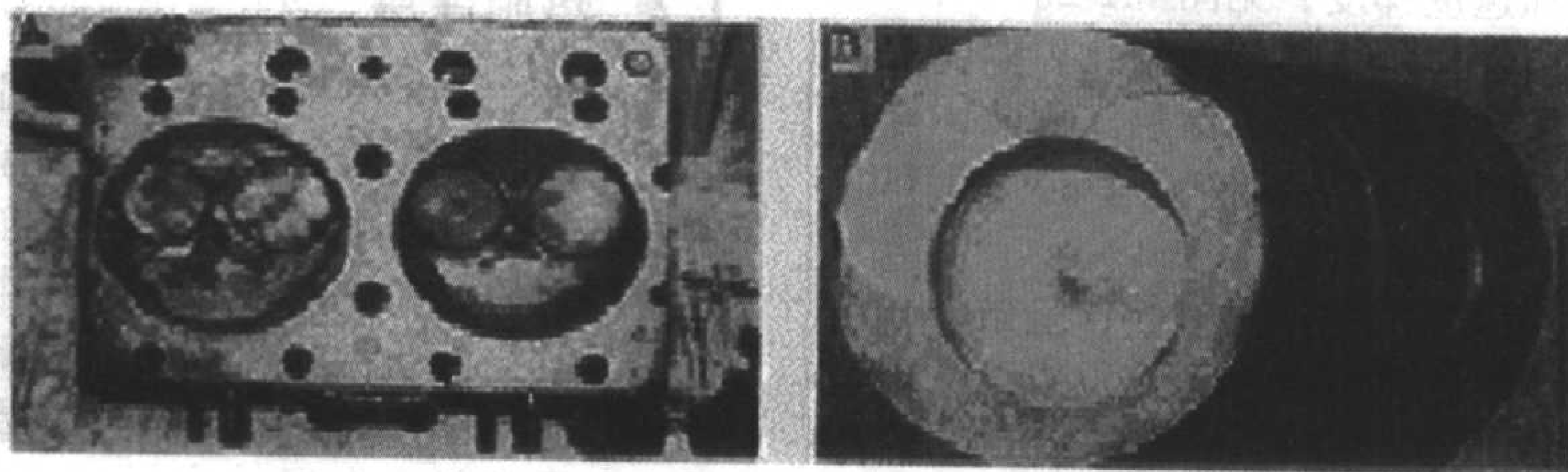


图 7.2-7 加有 ZrO_2-NiAl 复合涂层的柴油机部件

表 7.2-2 热机部件试验结果

项目	数量/个	涂层厚度/mm	试验时间/h	结果
活塞顶	6	1.2	749	完好，无开裂剥落
	3	1.2	749	完好，无开裂剥落
气阀	12	1.2	749	完好，无开裂剥落
活塞顶	2	2.4	200	完好，无开裂剥落

等离子体喷涂热阻涂层在工业上获得广泛的应用，取得可喜的结果。热阻涂层的组成、结构、性能与失效之间的关系研究甚多，发表了大量的学术论文。但由于热阻涂层由两层金属（基体和金属结合层）和两层陶瓷（ZrO_2 表面层和热氧化层）构成，涂层使用条件极为复杂与苛刻，涂层的破坏失效机制和使用行为有待进一步探查。

1.3 耐磨涂层

等离子体喷涂陶瓷耐磨涂层主要有氧化物（Cr_2O_3、Al_2O_3、TiO_2、Al_2O_3-TiO_2）和碳化物（WC-Co 和 Cr_3C_2-NiCr）。涂层的可加工性能好，经研磨抛光，涂层表面的光洁度可小于 0.02 μm。表 7.2-3 给出等离子体喷涂耐磨涂层的物理和力学性能。

表 7.2-3 等离子体喷涂涂层的物理和力学性能

项目	气孔率/%	体积密度 /g·cm^{-3}	抗折强度 /MPa	显微硬度 $HV_{0.3}$/GPa
Cr_2O_3	4.7	4.52	81.3	10.0
Al_2O_3	5.7	3.23	76.0	9.2
TiO_2	6.0	4.01	85.6	8.2
Al_2O_3-TiO_2	4.9	3.48	89.2	10.4
WC	10.8	13.87	112.7	12.1
Cr_2C_3-NiCr	10.8	6.16	274.4	10.5

应当指出，涂层性能受制备工艺和工艺参数的影响较大，这是由于粉末的熔化和碰击基体材料的状态受工艺和工艺参数所制约。在干摩擦条件下，等离子体喷涂涂层的磨损率与其硬度有关。通常，较高硬度的涂层具有较低的磨损率。图 7.2-8 给出了等离子体喷涂氧化铬涂层的磨损率。氧化铬涂层与氧化铝材料对磨，其磨损率与涂层的硬度成线性关系。等离子体喷涂氧化物涂层的磨损率不仅依赖其硬度，且与涂层的导温系数相关，较高导温系数的氧化物涂层具有较低的磨损率，详见图 7.2-9 和图 7.2-10。

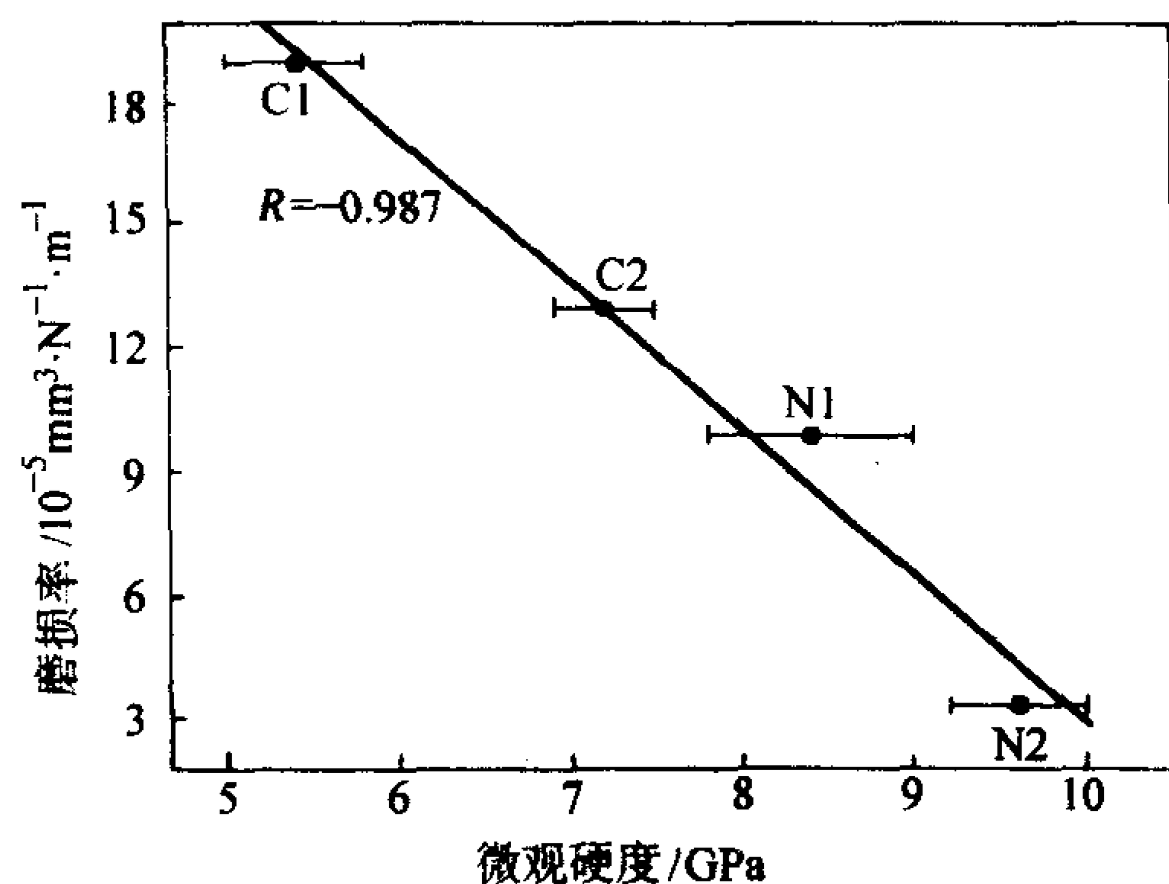


图 7.2-8 氧化铬涂层的干摩擦性能

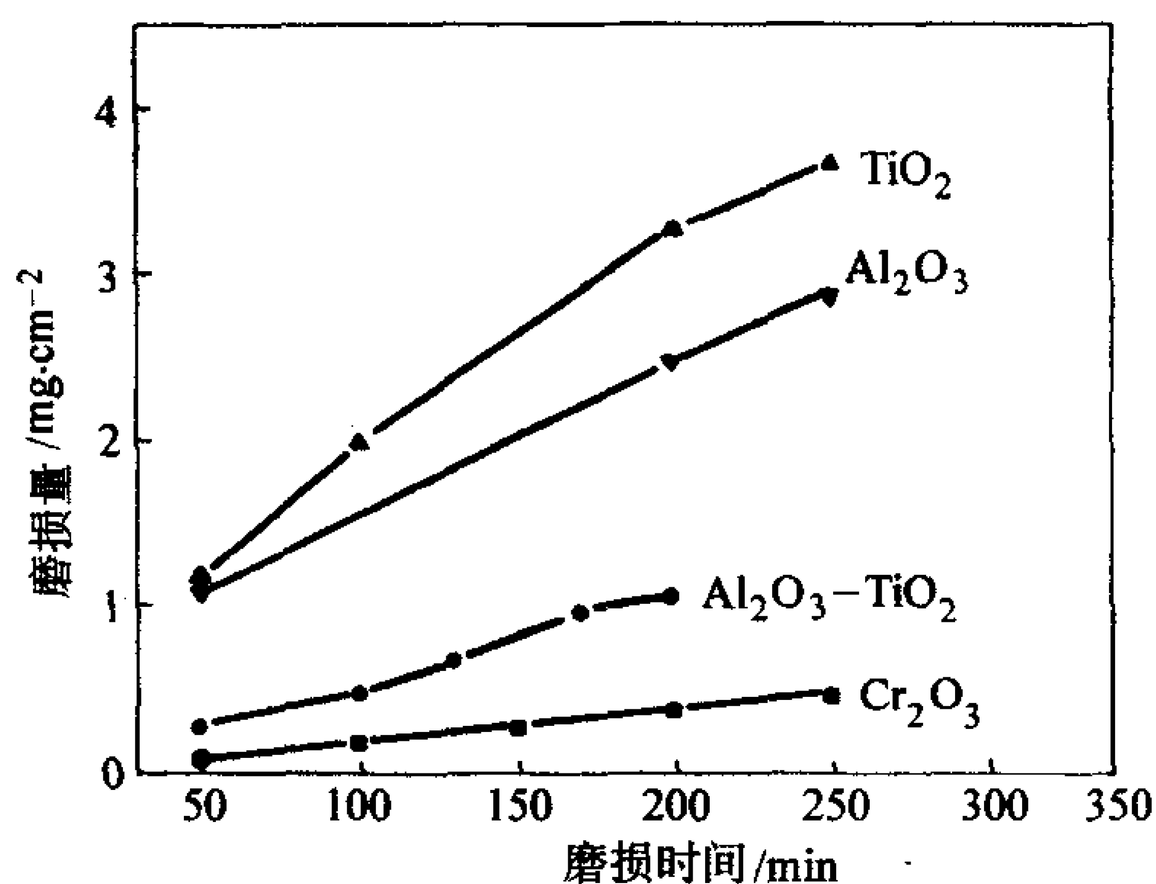


图 7.2-9 涂层的磨损量

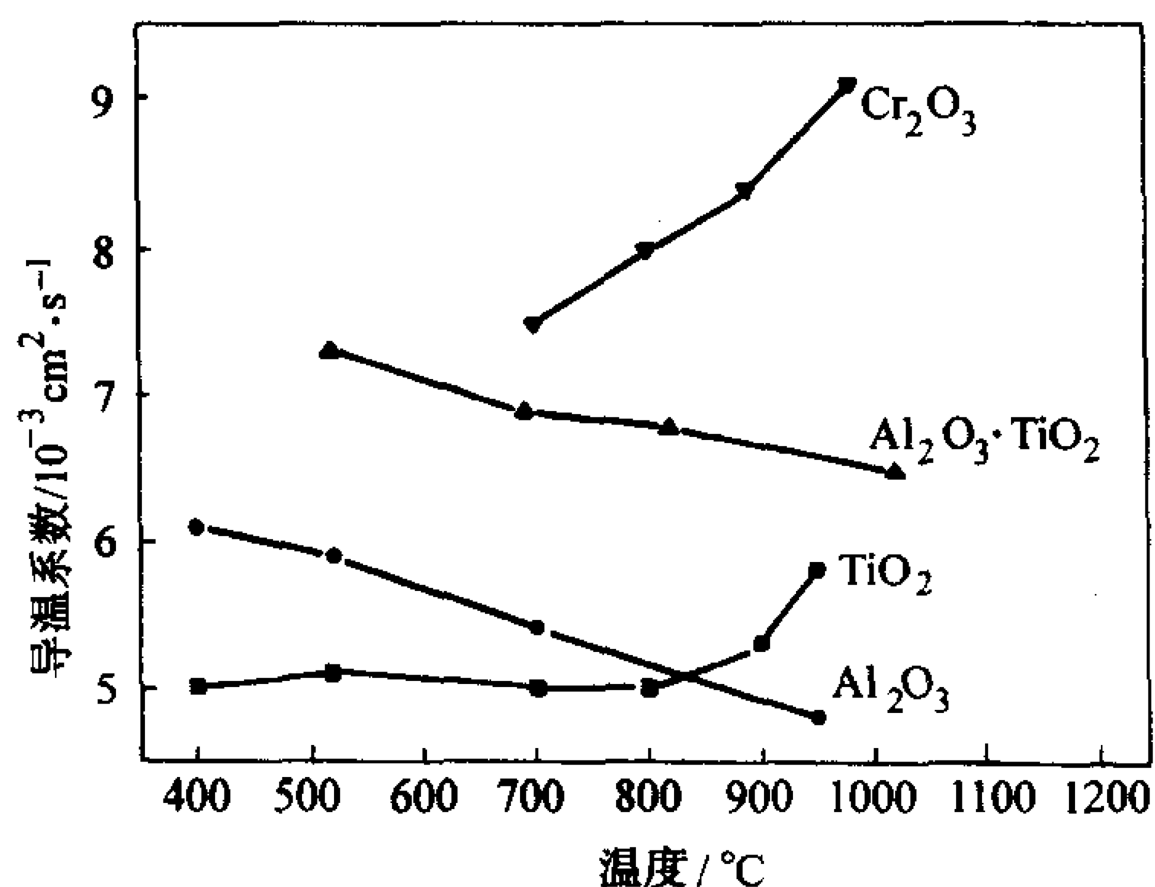


图 7.2-10 涂层的导温系数

在干摩擦条件下，等离子体喷涂自配对摩擦副具有明显的不相容性，见图 7.2-11 和图 7.2-12。Cr_3C_2-NiCr/Cr_3C_2-NiCr 和 NiCr/NiCr 涂层自配对摩擦副的摩擦系数和磨损量较大，而 Cr_3C_2-NiCr/NiCr 涂层互配对的摩擦副的摩擦系数和磨损系数较小。同样，Cr_3C_2/NiCr 涂层和 TiO_2 涂层构成的异配对摩擦副的摩擦系数和磨损系数也有相似减小结果。此外，涂层的摩擦学行为与工况介质有关。图 7.2-13 和图 7.2-14 给出了 Cr_3C_2-NiCr/TiO_2 涂层在不同介质中的摩擦学特性。在水存在下，Cr_3C_2-NiCr/TiO_2 涂层摩擦副的摩擦系数与干摩擦条件下相当，但其磨损系数有较大的增大，这是由于水诱发了涂层的层间开裂和剥落。在乙醇条件下，Cr_3C_2-NiCr/TiO_2 涂层摩擦副的摩擦系数明显降低。与干摩擦相比，Cr_3C_2-NiCr 涂层的磨损系数明显减小，而 TiO_2 涂层的磨损系数却有较大的增加。总之，涂层的摩擦磨损行为与使用介质条件密切有关。

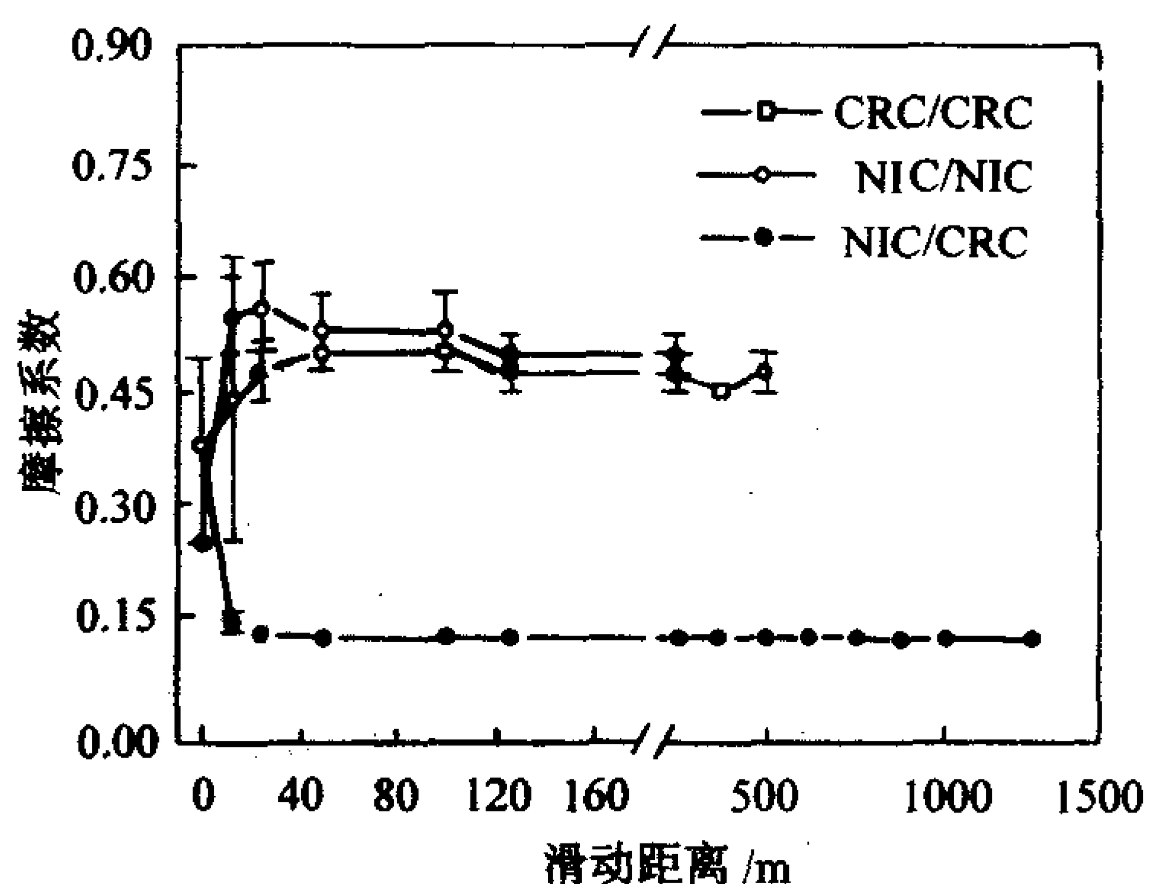


图 7.2-11 三种摩擦副的摩擦系数

注：CRC 为 Cr_3C_2 – NiC，NIC 为 NiCr

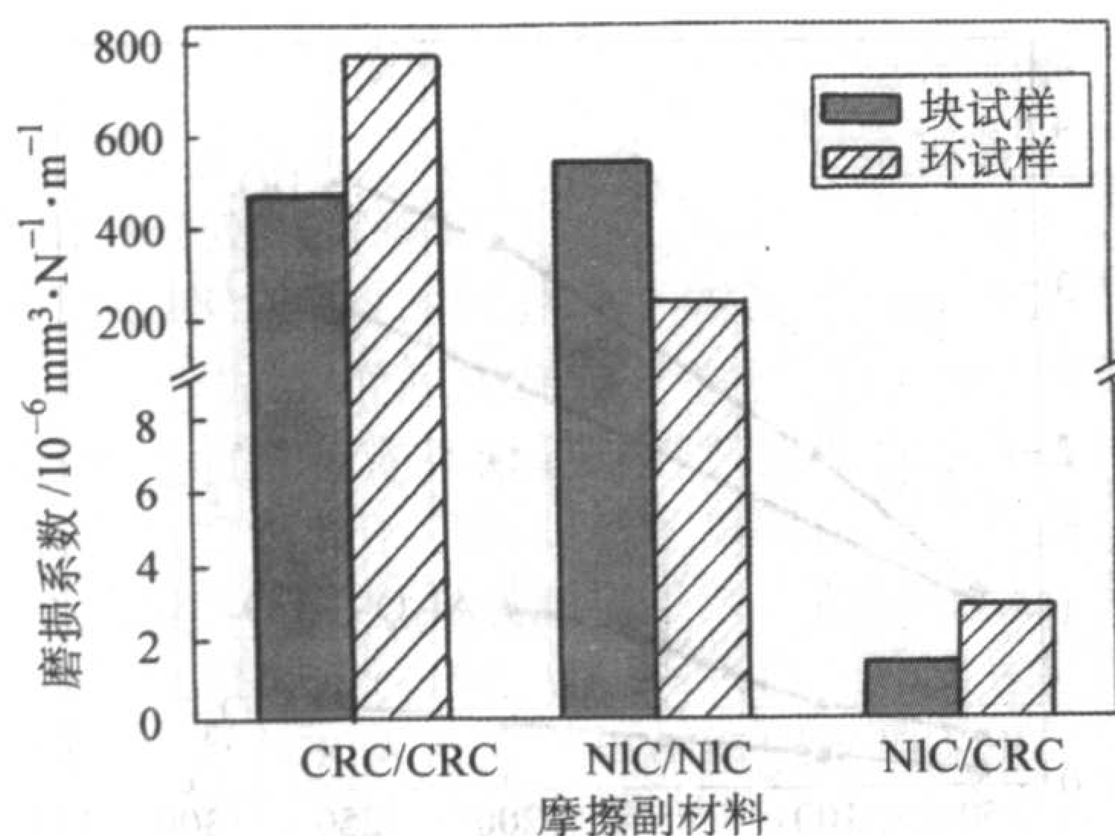


图 7.2-12 四种摩擦副的磨损系数

注：块试样为 NiCr，环试样为 Cr_3C_2-NiCr

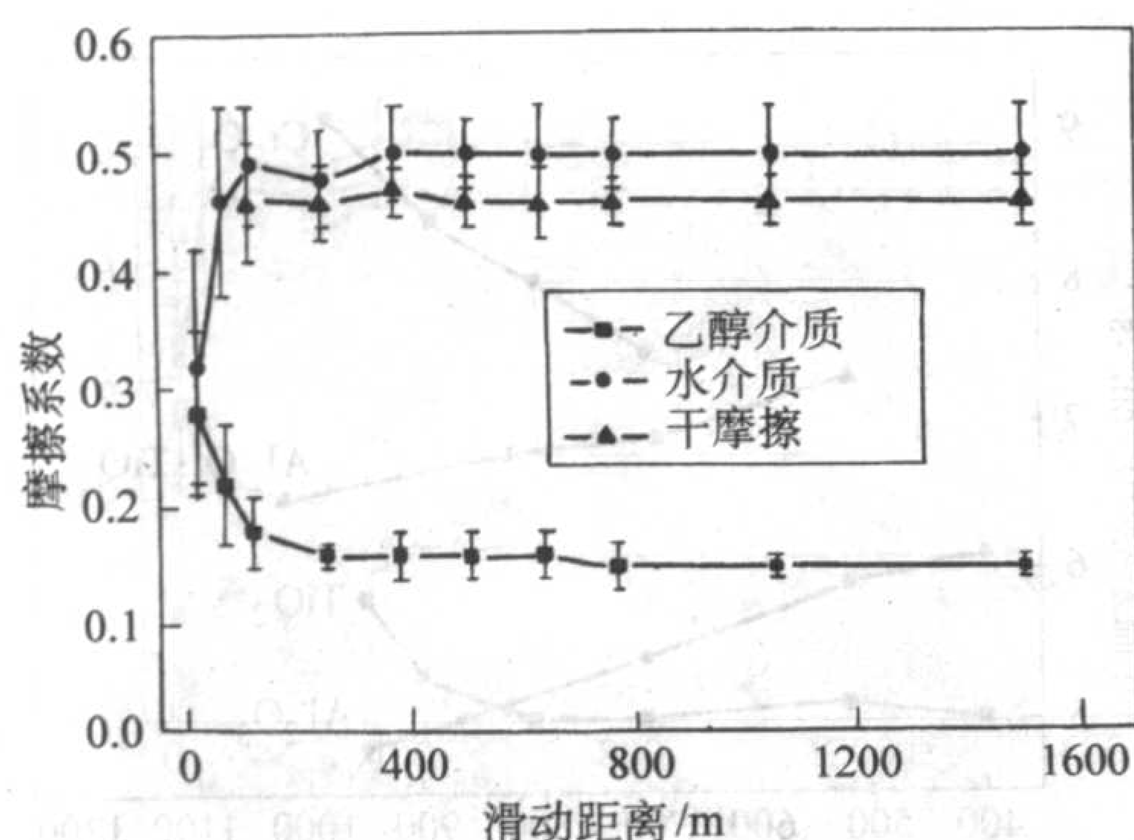


图 7.2-13 Cr_3C_2-NiCr/TiO_2 涂层的摩擦系数

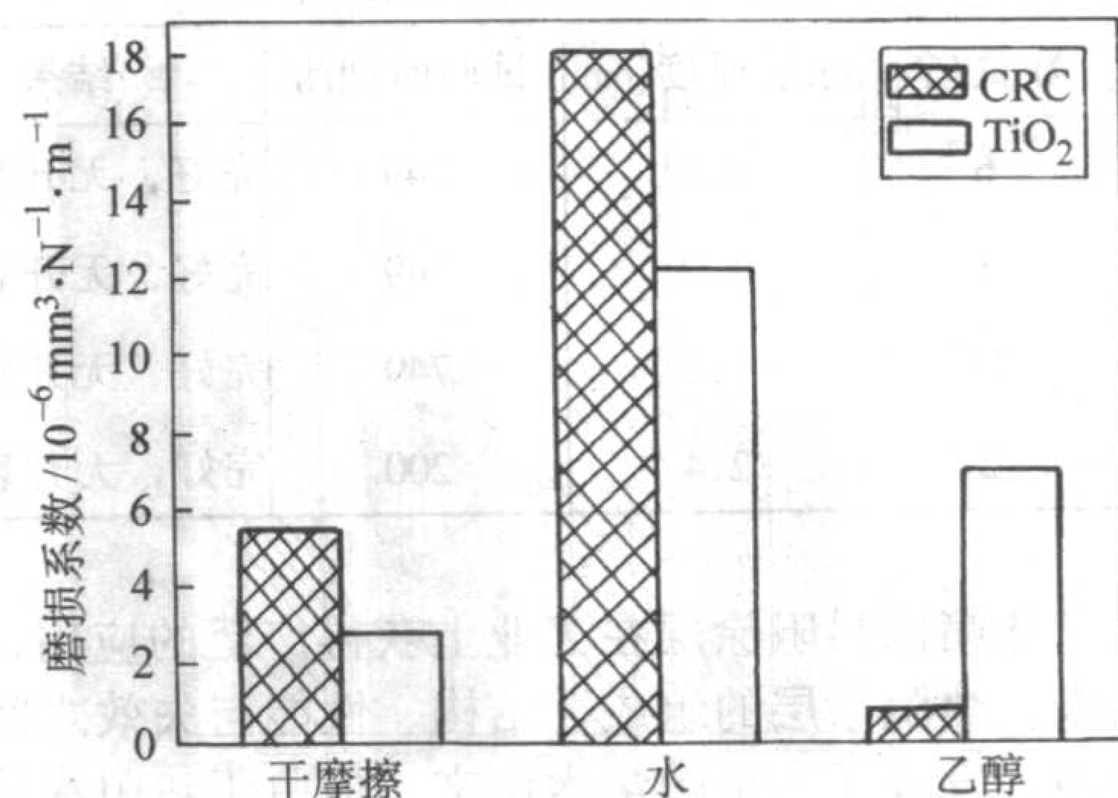


图 7.2-14 Cr_3C_2 - NiC/TiO_2 的磨损系数

注：CRC 为 Cr_3C_2-NiC

等离子体喷涂耐磨涂层在工业上获得了较好的应用。氧化铬、氧化铝-氧化钛涂层加涂于泵轴和磨环表面，能有效地解决石化工业的“跑、冒、滴、漏”。图 7.2-15 为加有涂层的各种化工机械零件。等离子喷涂氧化铬涂层具有高的硬度和良好的机械可加工性能，成功地用于大型液压机油缸主轴表面保护。近年来，等离子体喷涂和高速火焰喷涂涂层替代电镀硬铬，在造纸和印刷行业应用广泛，不仅提高了产品质量，降低了生产成本，而且有效地改善了环境。

1.4 医用生物涂层

医用生物涂层主要有等离子体喷涂羟基磷灰石 [$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$]、生物玻璃 [CaO-SiO_2-Na_2O] 和钛 (Ti)。

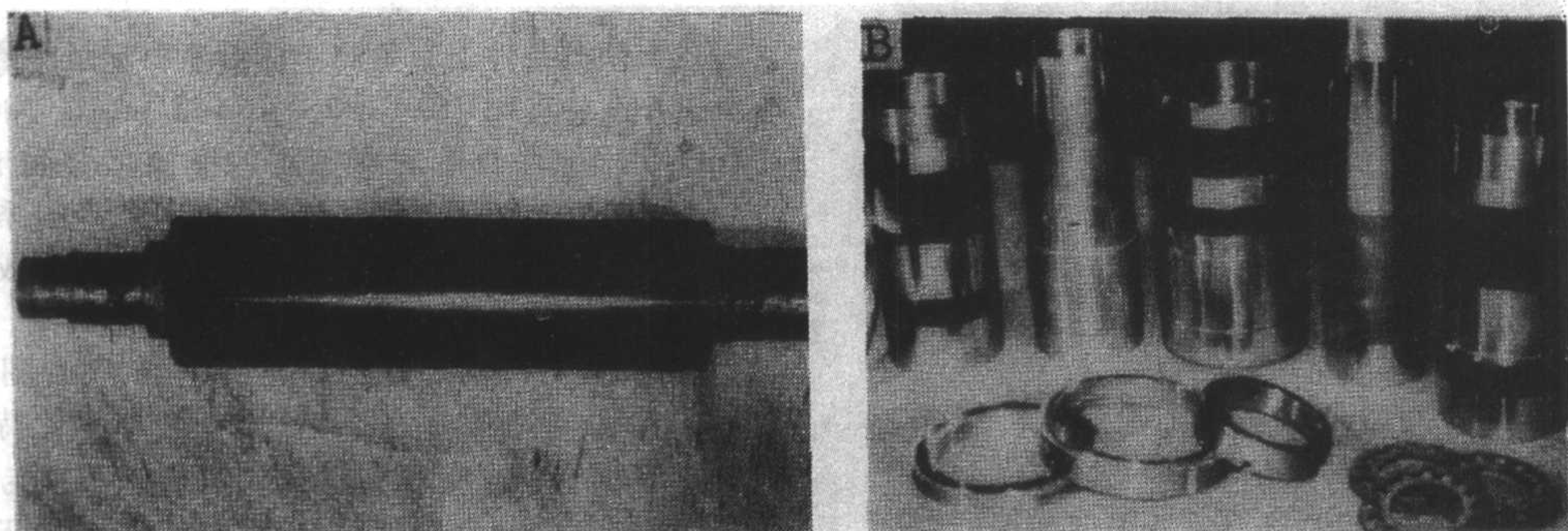


图 7.2-15 喷涂氧化物耐磨涂层的部件

近年来，硅-钙基涂层亦得到了相应的发展。羟基磷灰石是人体的骨和齿釉的主要成分，具有良好的生物相容性，是国内外医用生物涂层材料主要的研究和使用对象。研究表明，采用等离子体喷涂技术，将羟基磷灰石沉积于基体钛合金表面形成陶瓷-金属复合体。此种复合材料具有金属的强度和韧性以及陶瓷材料固有的生物活性和生物相容性，可取得较为满意的植入效果。等离子体喷涂羟基磷灰石涂层具有典型热喷涂涂层的层状结构以及粗糙和多孔的表面，这均有利于人体组织的攀附生长。等离子体喷涂羟基磷灰石涂层的结晶度受喷涂参数影响较大，通常在 50% 左右，这是由于羟基磷灰石粉末在等离子体高温火焰中的熔化和分解所致。低的结晶度容易导致植入物的过快降解，引起涂层失效。通常采用热处理、蒸汽处理等工艺来提高涂层的结晶度。火焰蒸汽处理方法可使羟基磷灰石涂层的结晶度提高到 98%。图 7.2-16 给出了不同结晶度羟基磷灰石的溶解特性。高结晶度涂层具有较小的溶解速率，有利于植入物的稳定。高结晶度涂层具有较高的骨组织界面结合强度有力地佐证了这一点，详见图 7.2-17。图 7.2-18 给出羟基磷灰石涂层植入狗骼骨的显微照片。由图 7.2-18 可知，高结晶度羟基磷灰石涂层与骨组织结合紧密，涂层与骨组织间无明显隙缝。这表明高结晶度涂层有利于长期植入。

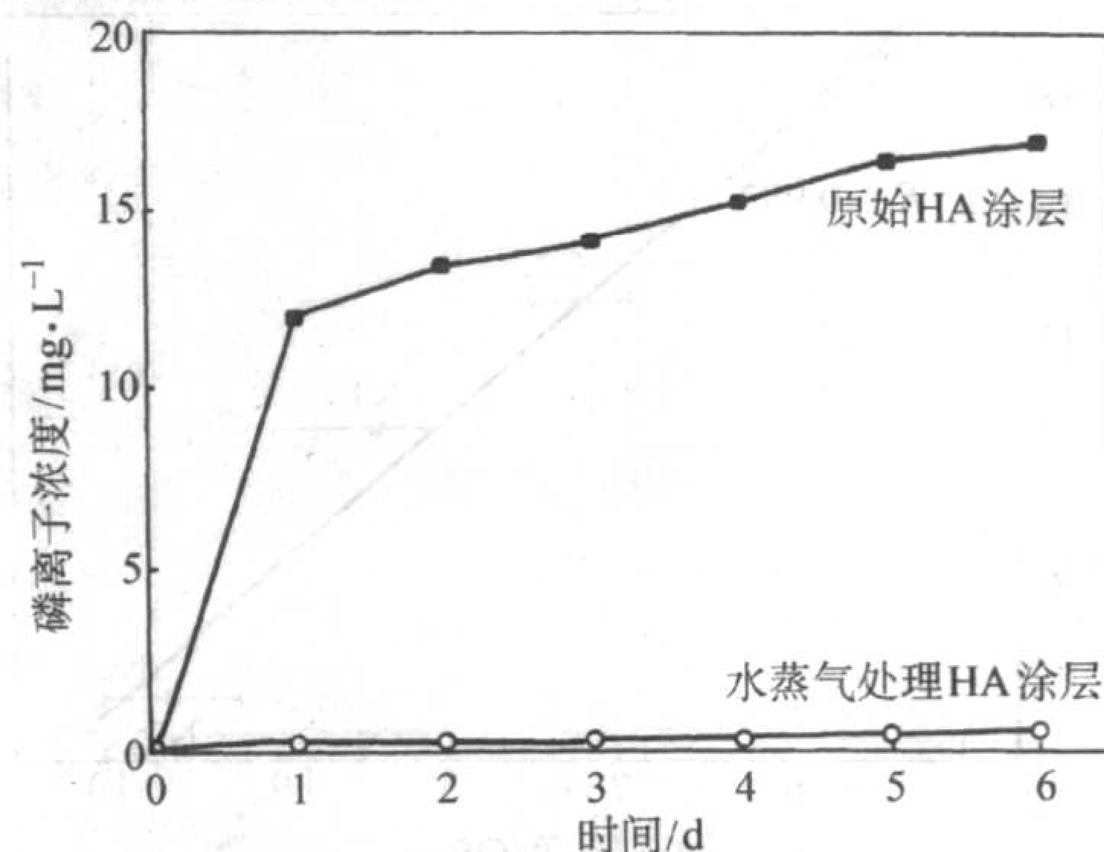


图 7.2-16 HA 涂层浸渍后水溶液中 P 离子浓度变化

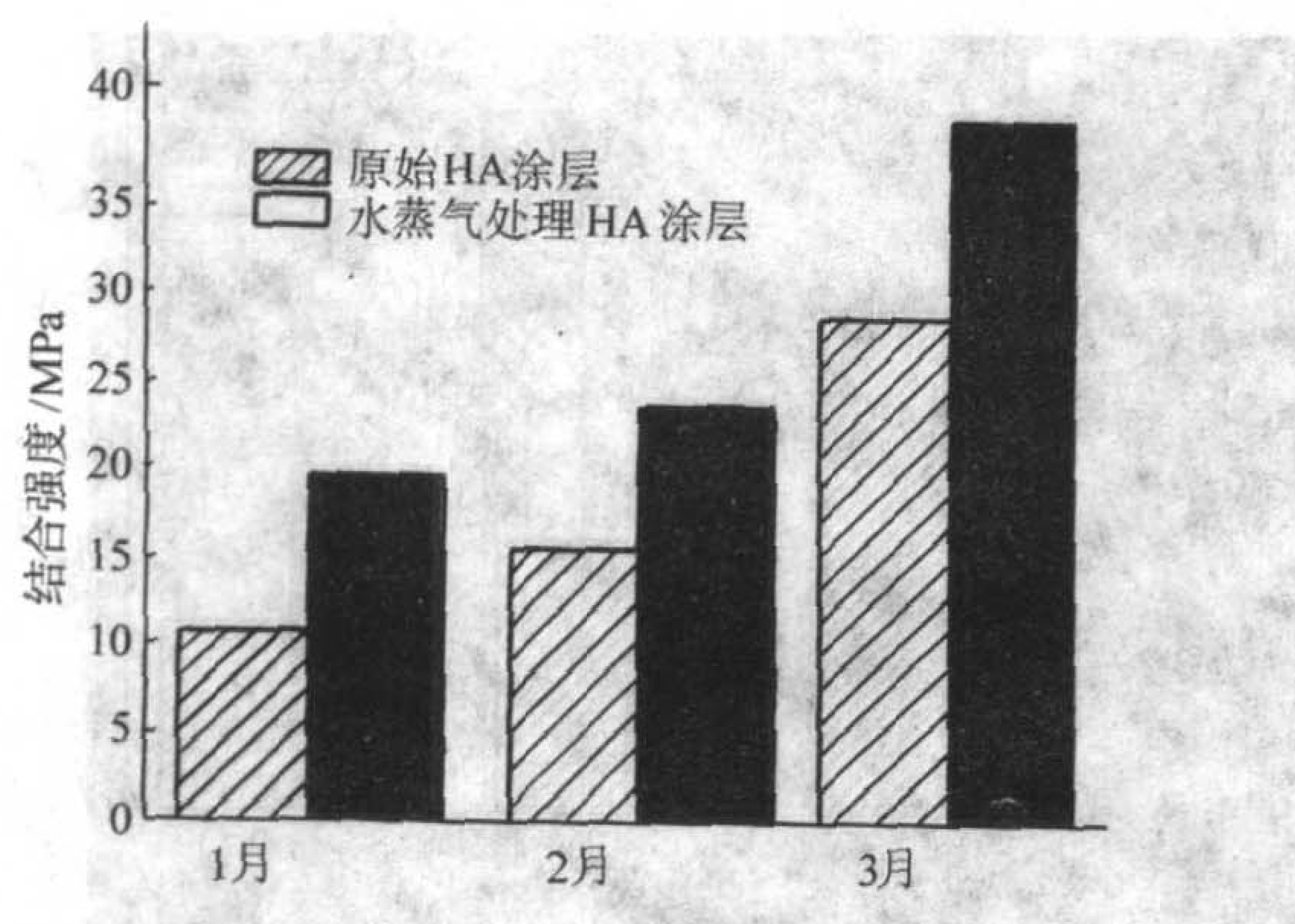
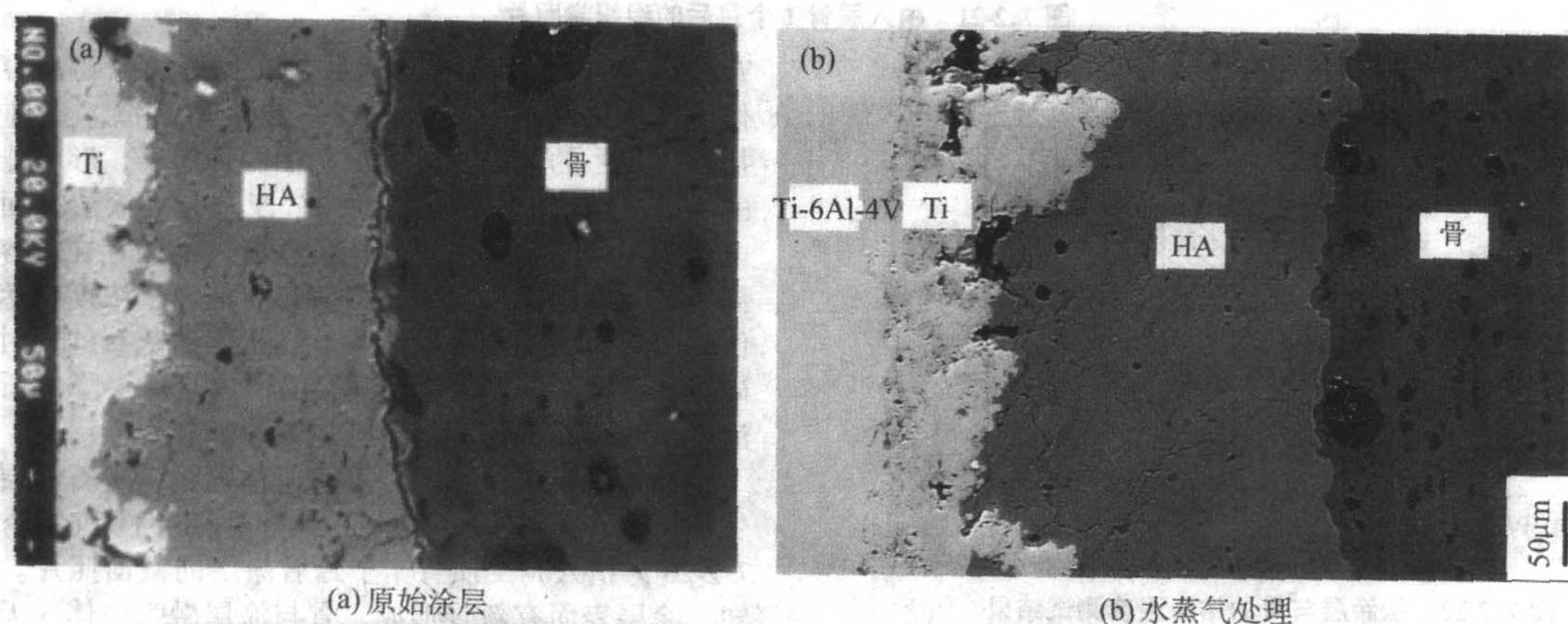


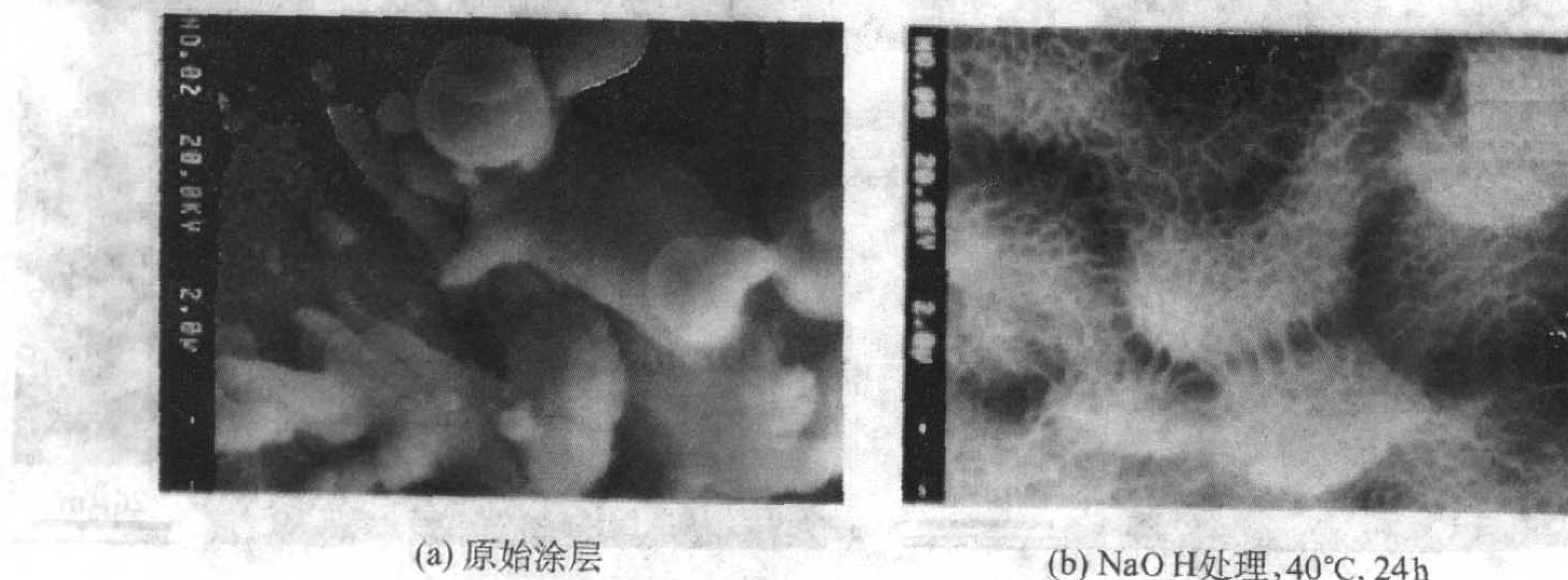
图7.2-17 HA涂层与骨的结合强度

为了改善等离子喷涂钛涂层的生物活性，采用碱热溶液处理是一个方便而有效的方法，等离子喷涂钛涂层具有不规则的表面形态，见图7.2-19a。经氢氧化钠处理，其表面会生成絮状钛酸钠（Na_2TiO_3），见图7.2-19b。钛酸钠具有活性，在模拟体液中可促进类骨磷灰石的形成，见图7.2-20。类骨磷灰石的形成表明改性钛涂层具有良好的生物活性。动物植入试验显示，与等离子体喷涂原始钛涂层比较，碱处理钛涂层具有较好的植入效果。原始涂层的骨接触率较小，骨组织在涂层表面断续出现（图7.2-21a），新骨在碱处理涂层表面良好生长，骨组织覆盖整个涂层表面（图7.2-21b）。两种涂层骨结合强度的测定结果也表明碱处理钛涂层具有较高的骨结合强度，见图7.2-22。



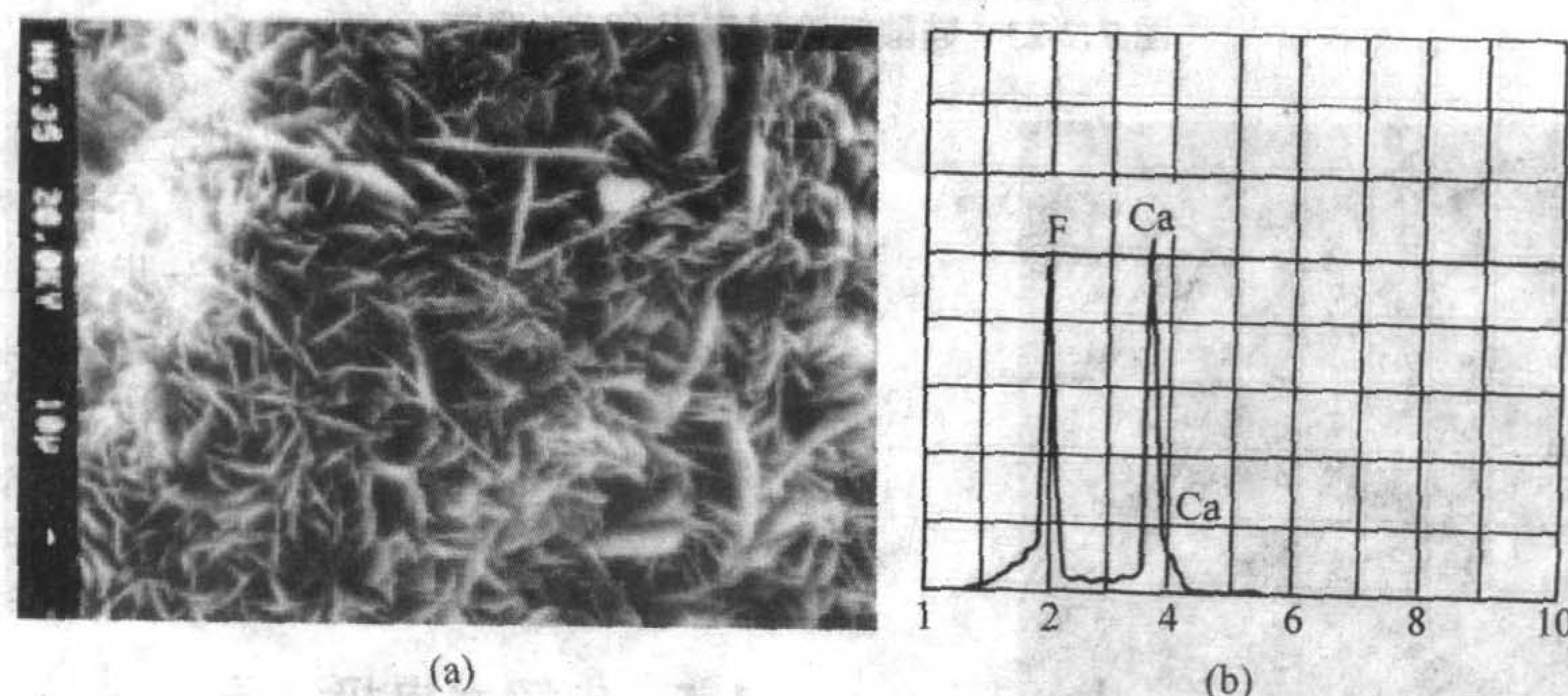
(a) 原始涂层 (b) 水蒸气处理

图7.2-18 HA涂层与骨界面SEM观察3个月



(a) 原始涂层 (b) NaO H处理，40°C，24h

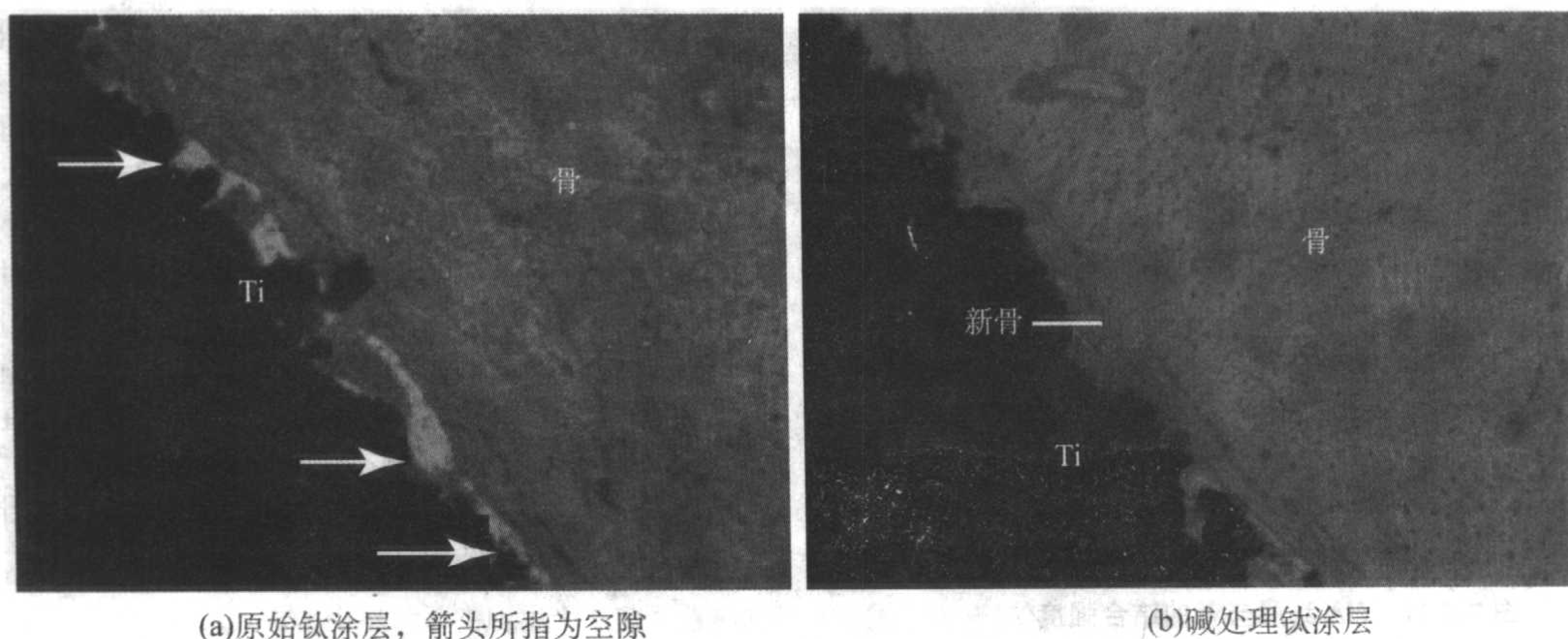
图7.2-19 等离子喷涂钛涂层的形貌



(a) (b)

图7.2-20 碱处理钛涂层的模拟体液浸泡结果

等离子体喷涂硅酸钙涂层与基体结合较好，涂层与基体钛合金的结合强度接近40 MPa，高于羟基磷灰石涂层与钛合金基体的结合强度，这可能是由于硅酸钙涂层的热胀系数（$8.0\times10^{-6}\sim9.3\times10^{-6}$/℃）与基体钛合金的热胀系数（$8.4\times10^{-6}\sim8.8\times10^{-6}$/℃）相接近，改善了涂层在形成过程中热应力失配。硅酸钙涂层经模拟体液浸泡，涂层表面有类骨磷灰石形成，见图7.2-23。这表明涂层具有良好的生物活性。细胞种植试验显示，成骨细胞能在涂层表面攀附生长，见图



(a)原始钛涂层，箭头所指为空隙　　(b)碱处理钛涂层

图 7.2-21　植入股骨1个月后的组织学照片

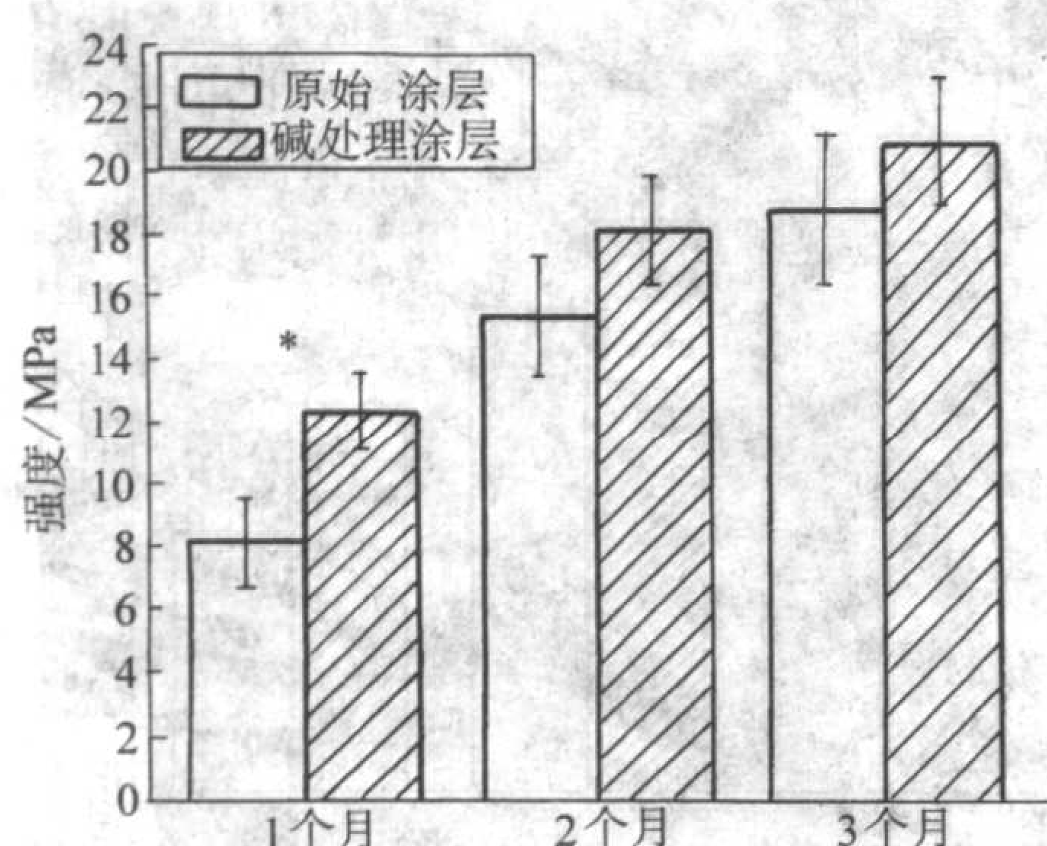
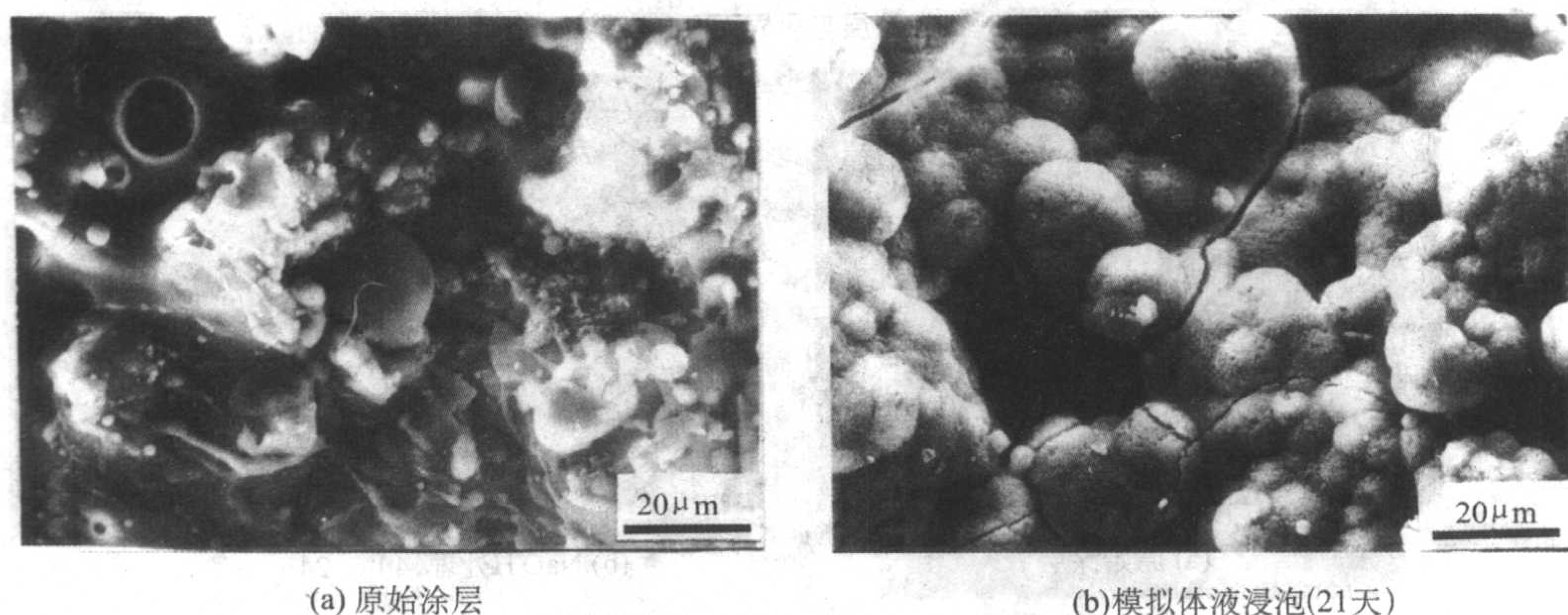


图 7.2-22　钛涂层与骨的结合强度测试结果

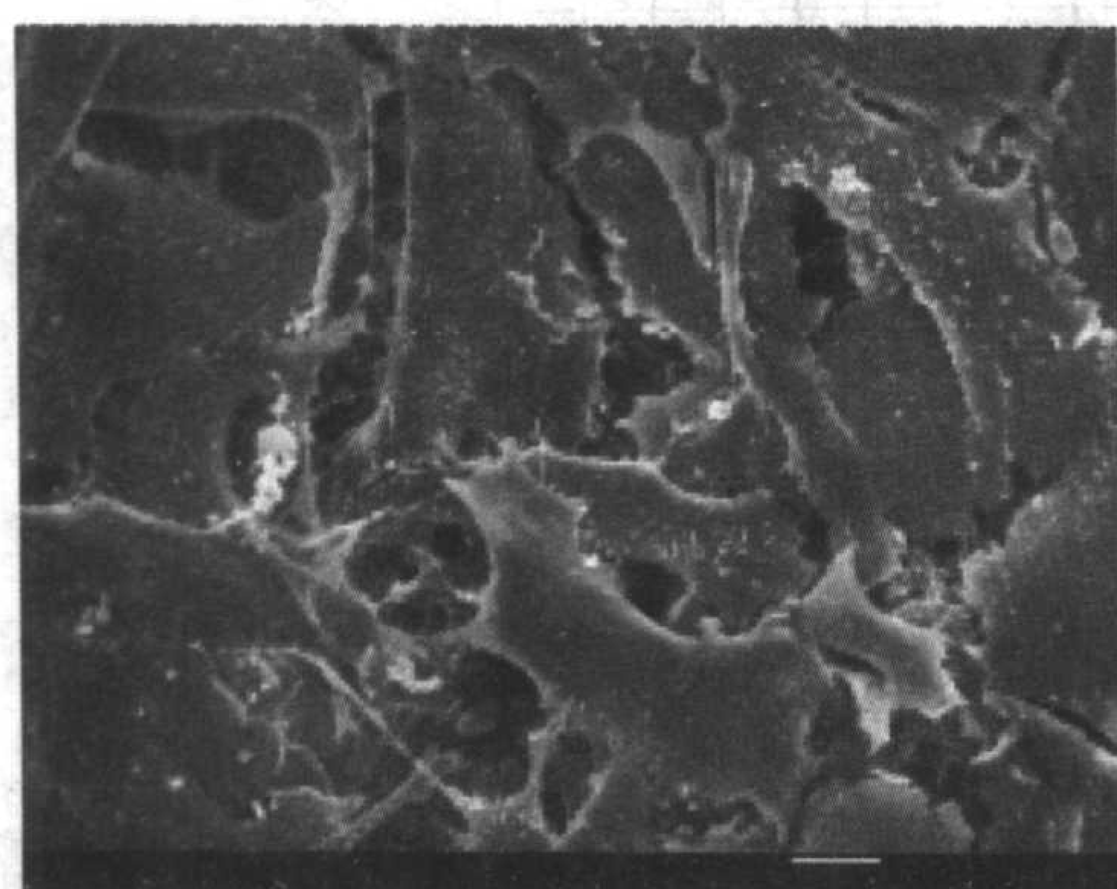
7.2-24，这显示了硅灰石涂层具有良好的生物相容性。模拟体液浸泡试验过程中，硅灰石涂层与模拟体液进行离子交换，体液中的氢离子置换涂层中的钙离子，形成硅烷基（—Si—OH^-），它与溶液中的OH^-反应，在涂层表面形成带负电荷的（—Si—O^-）。由于负电荷表面的存在，溶液中的钙离子被吸引到涂层表面，当磷灰石的离子浓度积达到一定量值，磷灰石在涂层表面沉积。在析出磷灰石的同时产生了富硅层，见图 7.2-25，这富硅层的形成是涂层降解所致，它对涂层生物学作用过程尚有待进一步探查。

动物植入试验显示，等离子体喷涂硅灰石涂层不仅具有生物活性和生物相容性，还具有骨传导性和骨诱导性。图 7.2-26 为植入狗皮质骨1个月后涂层的截面照片。从图上可知，涂层表面有新骨形成，骨与涂层融为一体，无明显的界面。而在未加涂涂层的钛合金表面，纤维组织清晰可见。上述结果表明，硅灰石涂层具有骨传导性，在骨形成过程中可作为生长的模板。SEM 进一步探查发现，在植入骨髓腔3个月后涂层表面也有新骨形成，详见图 7.2-27。骨髓腔内出现新骨是蛋白质和骨细胞参与新骨形成的标志，它佐证了植入物的骨诱导性。



(a) 原始涂层　　(b)模拟体液浸泡(21天)

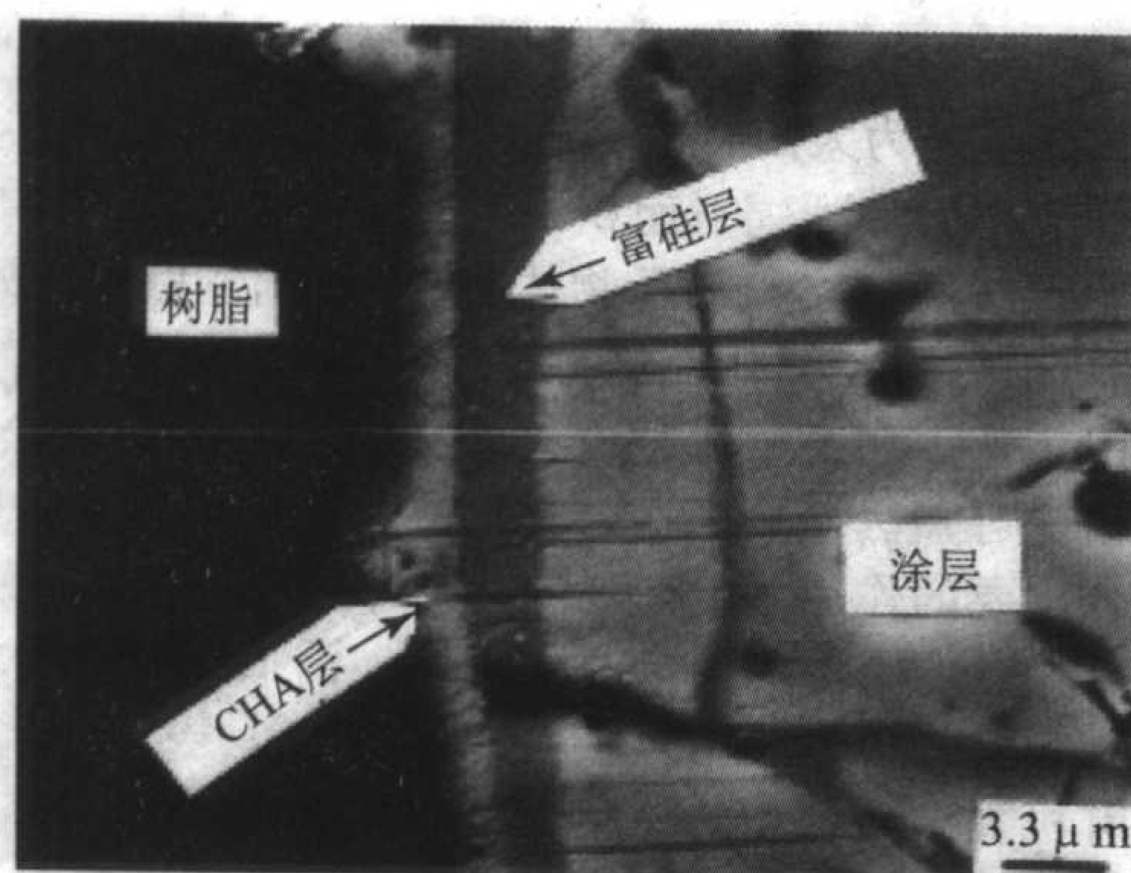
图 7.2-23　硅酸钙涂层表面 SEM 观察


图 7.2-24　成骨细胞在硅酸钙涂层表面生长

等离子体喷涂羟基磷灰石和钛涂层已在临床上获得应用。图 7.2-28 为加涂羟基磷灰石涂层的股骨柄与髋球照片。

1.5　电解水电极涂层

等离子体喷涂 Fe、Co、Ni 涂层具有低的电极电位，可用作电解水阴极涂层材料。图 7.2-29 为 Fe、Co、Ni 涂层及普通 A_3 钢的阴极电位。由图 7.2-29 可知，涂层的阴极电位较普通 A_3 钢低 0.1～0.3 V，电极电位随电流密度的升高也



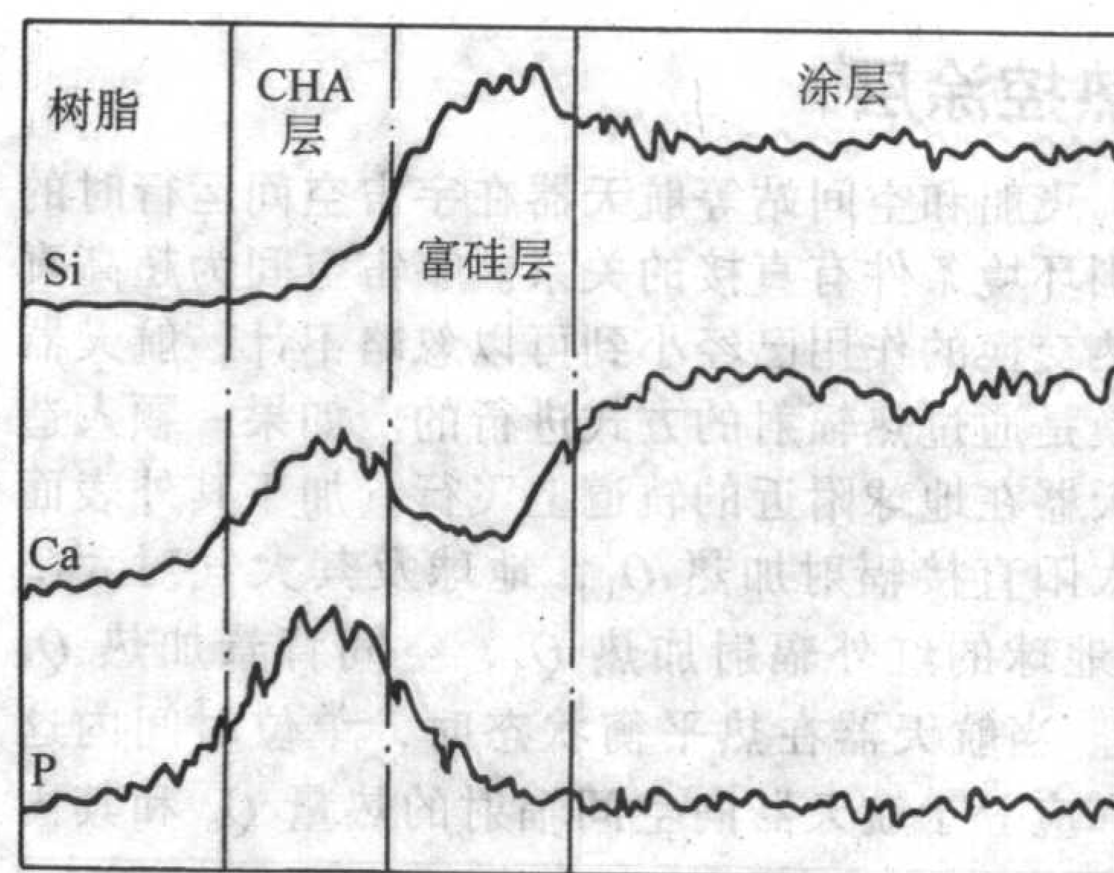


图 7.2-25　硅灰石涂层在模拟体液中浸泡 2 天后的截面照片

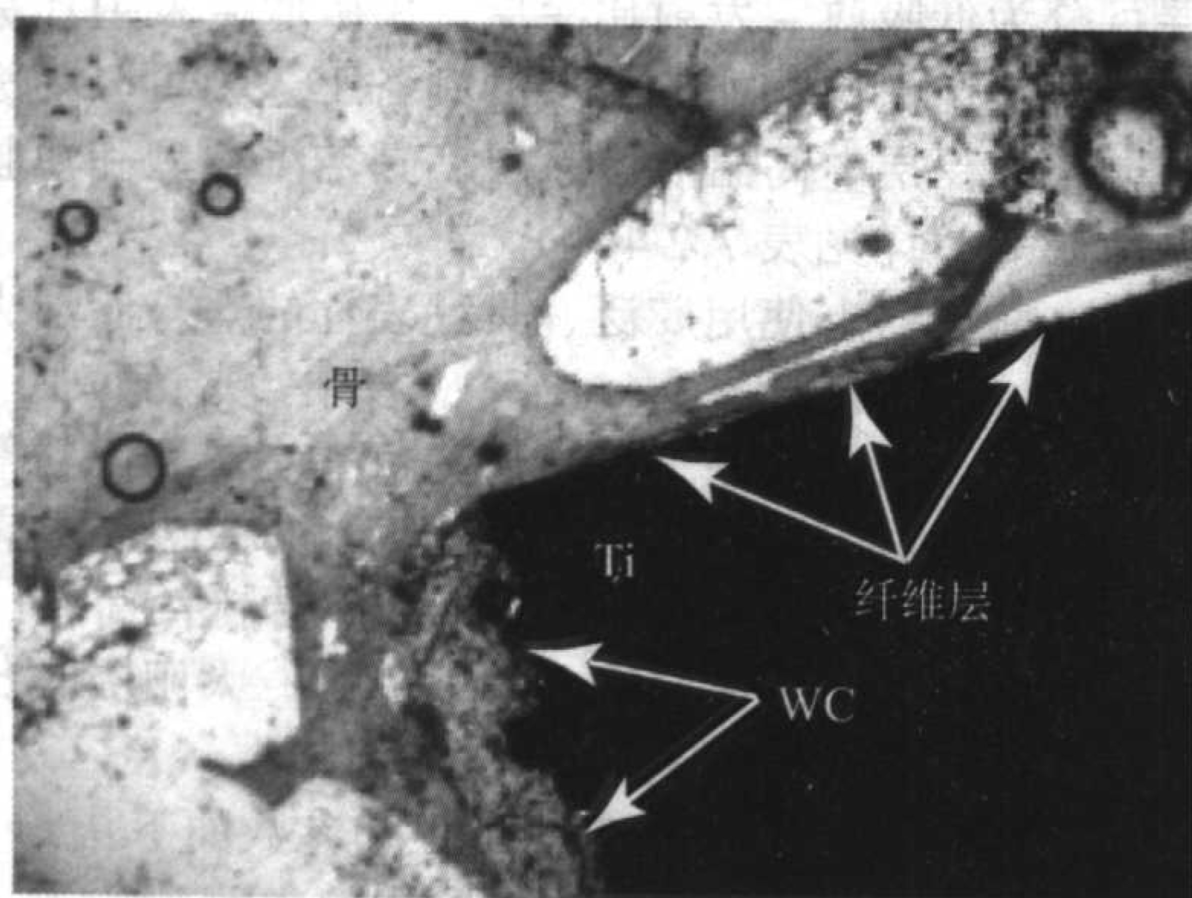


图 7.2-26　硅灰石涂层植入狗皮质骨 1 个月后的 SEM 照片，显示了良好的骨传导性。

注：WC 为硅灰石涂层

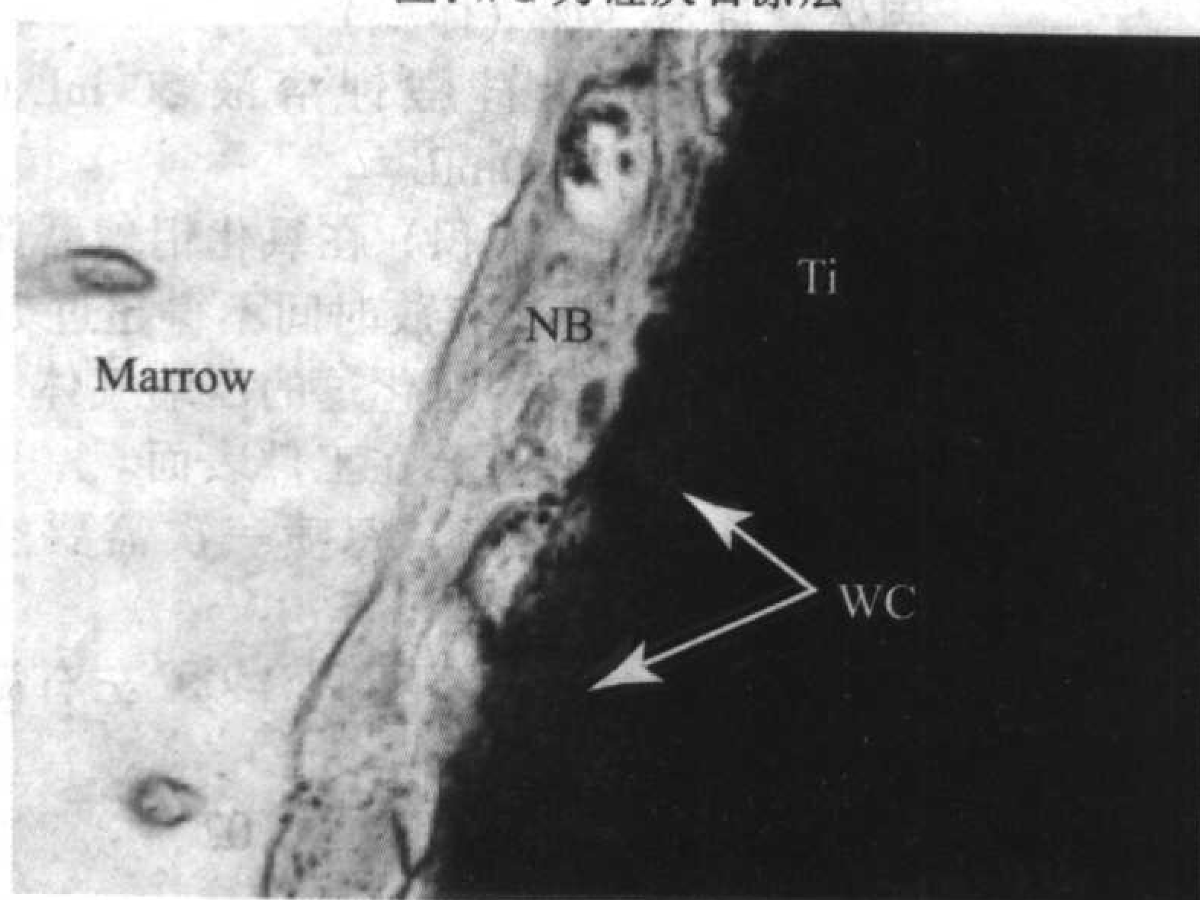


图 7.2-27　硅灰石涂层植入骨髓腔 3 个月后的 SEM 照片

注：WC 为硅灰石涂层。NB 为新骨

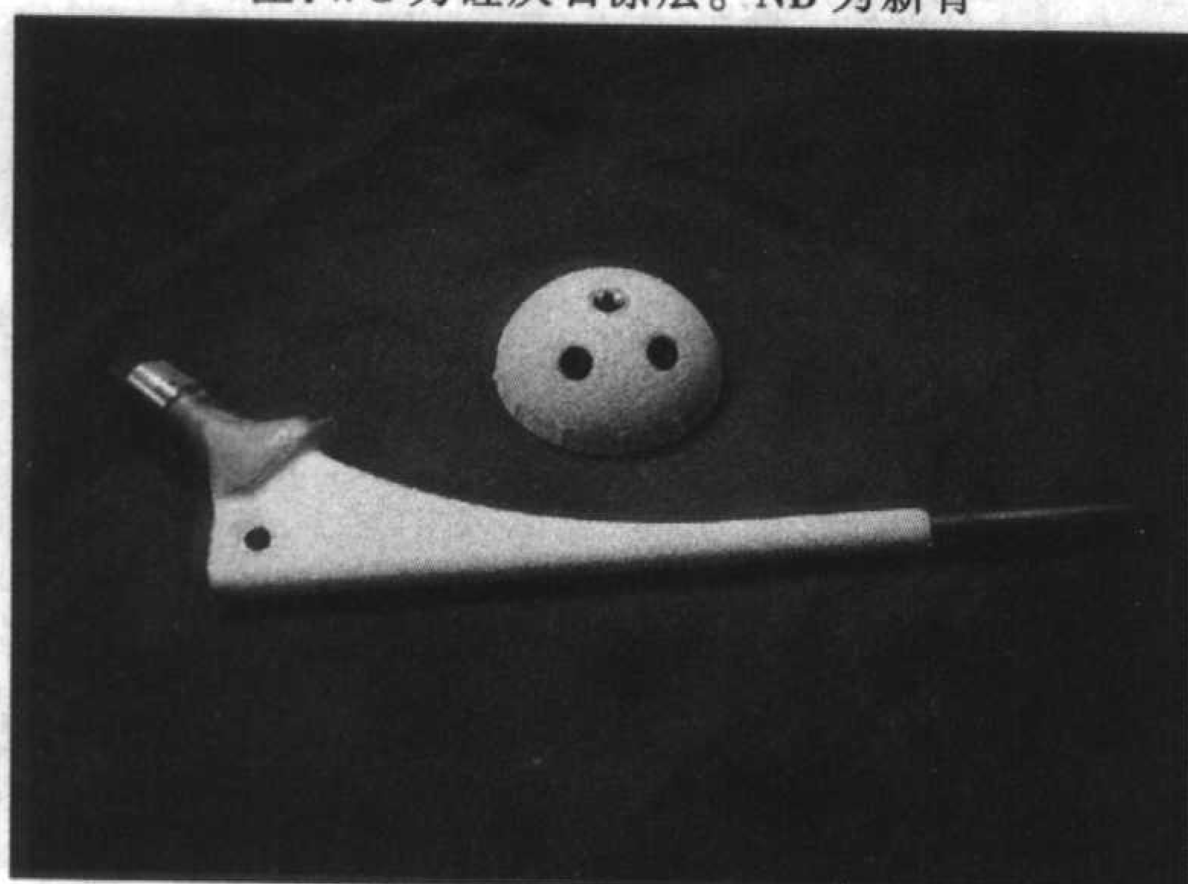


图 7.2-28　加有 HA 涂层股骨柄与髋球

比普通 A_3 钢平稳。上述现象的出现，除涂层材料本身的特性外，还与涂层的气孔率密切相关。较大的气孔率的涂层具有较大的表面积，有利于电极电位的降低。图 7.2-30 给出了 Ni 涂层的气孔率与电极电位关系，较大的气孔率将有利于电极电位的降低。图 7.2-31 给出加涂多孔 Ni 涂层的实验用电解室电压。由图可知，与镍板电极相比，多孔镍涂层可降低小室电压 0.15 V 左右。上述多孔镍涂层在工业上获得了较好的应用。

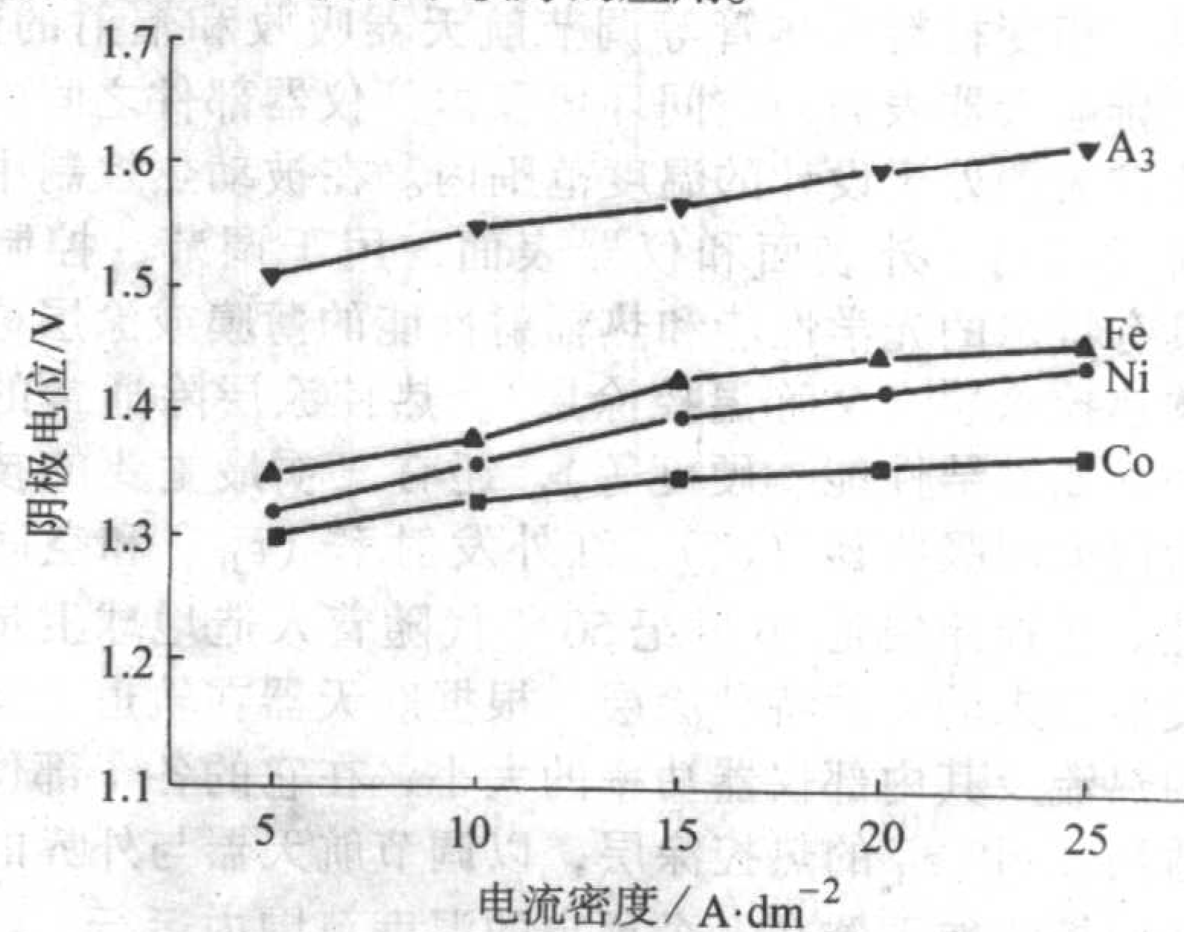


图 7.2-29　涂层的阴极电位

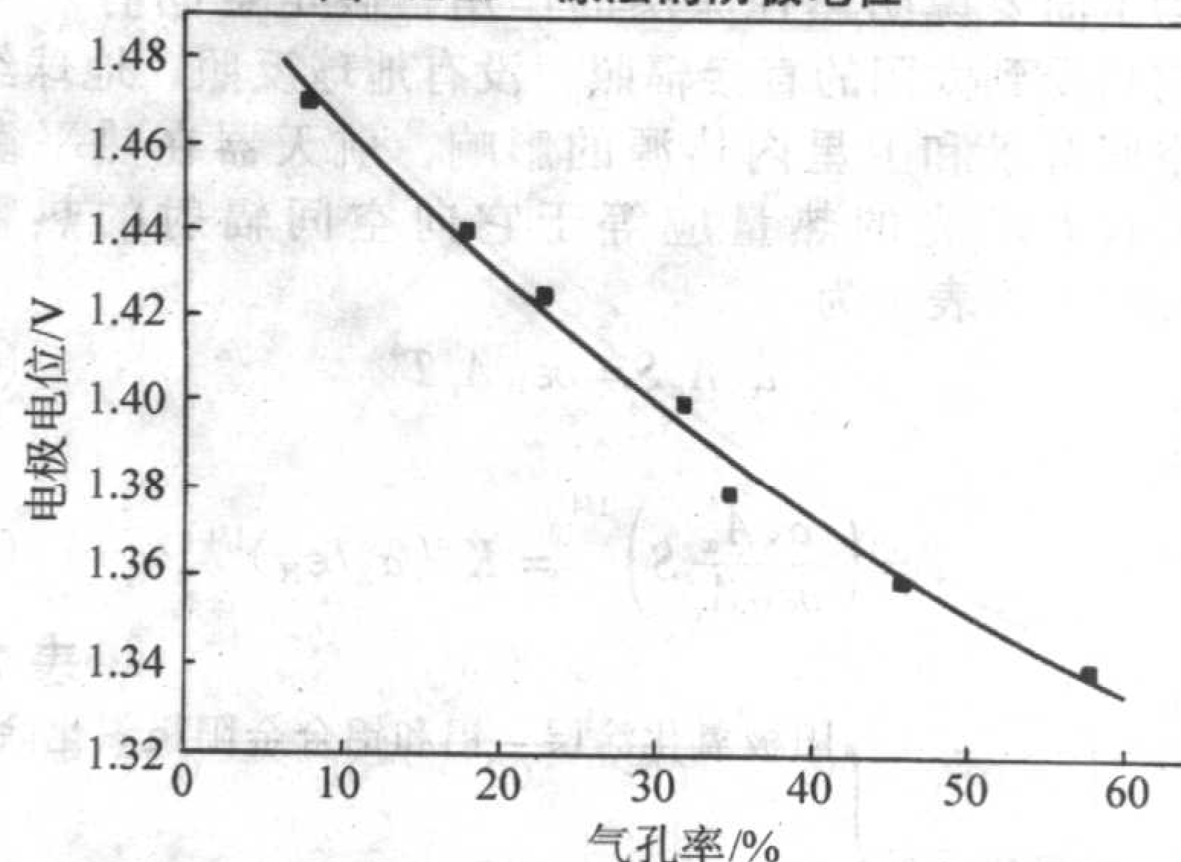


图 7.2-30　镍涂层电极电位与气孔率关系

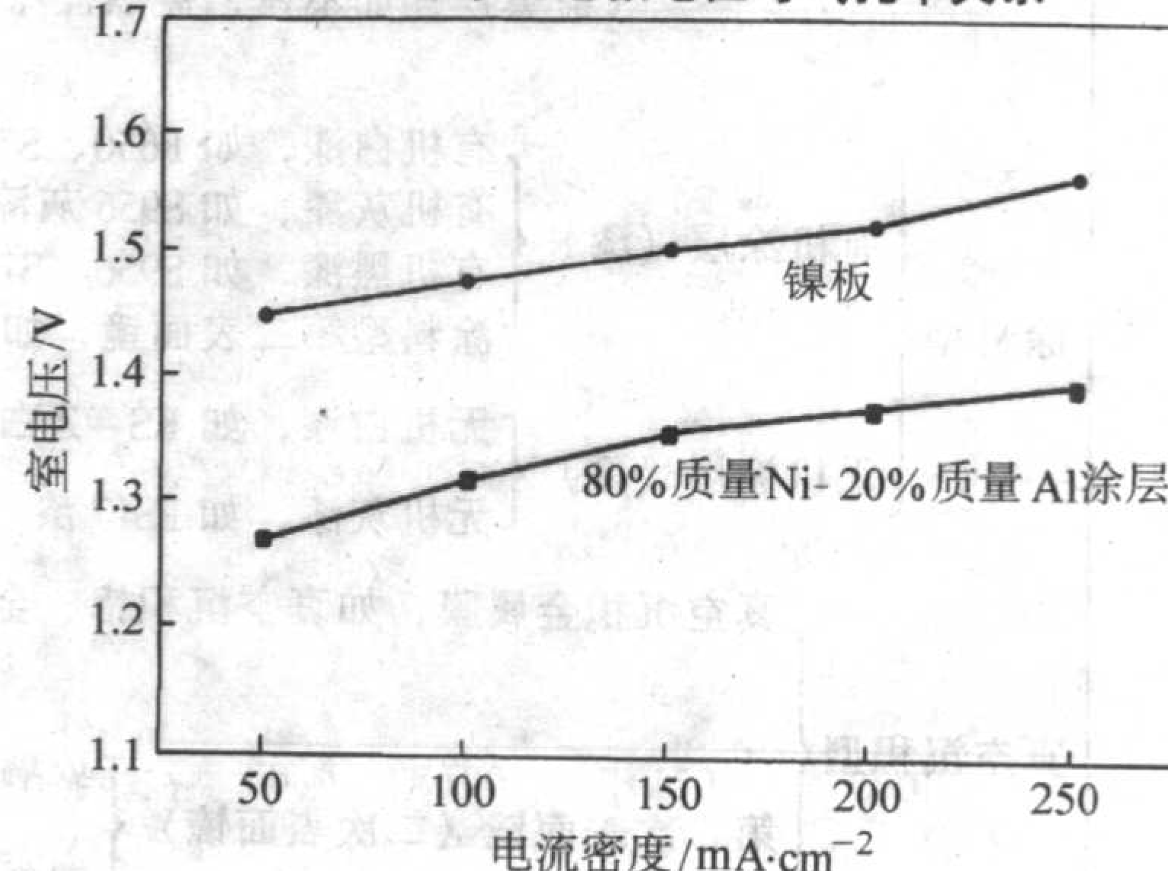


图 7.2-31　电解室电压的比较

2　航天器热控涂层

人造卫星、飞船和空间站等航天器在宇宙空间运行时的温度与它的周围环境条件有直接的关系。宇宙空间为超高真空，气体对其热交换的作用已经小到可以忽略不计，航天器与外界的热交换是通过热辐射的方式进行的。如果一颗人造卫星或其他航天器在地球附近的轨道上飞行，加于其外表面的辐射热流有太阳直接辐射加热 Q_1，地球及其大气对太阳反照加热 Q_2，地球的红外辐射加热 Q_3，空间背景加热 Q_4 和星内热源 Q_5。当航天器在热平衡状态时，单位时间内这五部分热量之和应等于航天器向空间辐射的热量 Q_6 和其内能的变化 Q_7，即

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 = Q_6 + Q_7 \qquad (7.2\text{-}1)$$

上述热量和传热过程直接关系到航天器及其仪器设备的温度。为了使它们处于要求的温度范围内工作和运行，航天器采用各种热控制技术来控制航天器的温度。习惯上将热控制技术分为被动热控制技术和主动热控制技术两类。被动热控制是选择具有一定热物理性能的结构材料、表面涂层、隔热材料、相变材料及热管等调节航天器吸收和辐射的热流，合理安排航天器表面与空间环境及内部仪器部件之间的热传递，使航天器处于设计的温度范围内。在被动热控制中，加涂在航天器内、外表面和仪器表面，用于调节、控制热交换、具有特定的光学性能和热辐射性能的薄膜或涂层称之为航天器热控涂层（又称温控涂层）。热控涂层除通常的力学性能外（如黏结性能、硬度等），还有三项最主要的技术指标：涂层太阳吸收比（α_s）、红外发射率（ε_H）和空间环境稳定性。热控涂层是20世纪50年代随着人造地球卫星的出现而发展起来的一种特种涂层，根据航天器在轨道上运行时接受的热流及其内部仪器功率的大小，在它的各个部位使用具有适当 α_s 和 ε_H 的热控涂层，以调节航天器与外界的热交换，从而控制航天器在一个预定的温度范围内运行。

为了简要说明热控涂层的作用，假定空间有一等温物体，它只受到太阳的直接辐照，没有地球反照、地球红外辐射、空间背景和卫星内热源的影响，航天器在热平衡状态时，吸收太阳光的热量应等于它向空间辐射的热量，则式（7.2-1）可表示为

$$\alpha_S A_\alpha S = \sigma\varepsilon_H A_r T^4 \qquad (7.2\text{-}2)$$

即

$$T = \left(\frac{\alpha_S A_\alpha}{\sigma\varepsilon_H A_r} S\right)^{1/4} = K\ (\alpha_S/\varepsilon_H)^{1/4} \qquad (7.2\text{-}3)$$

式中，A_α 为物体表面在垂直于太阳光的平面上的投影面积；S 为太阳常数；σ 为斯忒藩－玻尔兹曼常数；A_r 为物体表面的红外辐射面积；T 为物体的温度。

式（7.2-3）表示物体的热平衡温度与物体表面太阳吸收比（α_s）、红外发射率（ε_H）的比值（α_s/ε_H）的1/4次方成正比。如果物体是航天器，它的外表面加涂了热控涂层，由此可知热控涂层在调整热流、控制航天器温度方面起着十分重要的作用。

热控涂层的分类方法很多，简单地可分为有机热控涂层和无机热控涂层两大类。有机热控涂层是指涂层的黏结剂为有机黏结剂，如硅树脂、氟树脂、丙烯酸树脂、硅橡胶和环氧漆等；而无机热控涂层的组成全部为无机材料。按涂层的太阳吸收比与红外发射率之比（即吸收－发射比）分类，热控涂层可分为低吸收－发射比涂层、中吸收－发射比涂层和高吸收－发射比涂层、如按涂层的制备工艺则可分为涂料型涂层、电化学涂层、高温喷涂涂层、真空沉积型和薄膜真空沉积型涂层等，详见表7.2-4。

目前在航天器上使用广泛、具代表性的热控涂层大致有以下几类。

以氧化锌、氧化钛、氧化铬、高色素炭黑、铝粉等为颜料（又称填料），加硅酸钾、磷酸盐等无机粘结剂或者有机黏结剂形成的各种涂料型涂层，这类涂层制备简单，成本低，可以大面积使用。涂层红外发射率高，太阳吸收比可以在较大范围内调节。以氧化锌－硅酸钾涂层（KS－Z白漆，NASA称为Z－93）为例，其工艺过程和参数如下：

颜料：氧化锌，在700℃温度下煅烧16 h

无机黏结剂：硅酸钾

涂料组成：颜料与黏结剂的质量比为4.3比1.0
　　固体含量56.9%（体积）
　　氧化锌100 g，硅酸钾溶液50 mL（浓度35%），蒸馏水50 mL

混合球磨：以球/料为1:3（体积）在氧化铝球磨筒中球磨6 h备用。料浆存放时间不得超过24 h；

喷涂：在处理好的基材上，用净化过的压缩气体（最好用氮气）通过喷枪将涂料雾化并喷涂在工件表面。

根据厚度要求可进行多次喷涂，每喷一次需要空气干燥；

烘烤：工件喷涂后经空气干燥，再以140℃左右温度烘烤，提高涂层的性能；

性能：α_s = 0.13±0.02　ε_H = 0.92±0.02

表7.2-4　热控涂层分类

- 热控涂层
  - 电化学型
    - 阳极氧化涂层－铝和铝合金阳极氧化涂层，如铝和铝合金光亮阳极氧化涂层，铝合金黑色阳极氧化涂层
    - 电镀涂层
      - 镀金，如铝合金光亮镀金涂料
      - 镀黑镍，如不锈钢镀黑镍涂层
  - 涂料型
    - 有机涂层（漆）
      - 有机白漆，如F650、S781、SR107白漆
      - 有机灰漆，如S956灰漆
      - 有机黑漆，如S956、S731-SR107黑漆
      - 涂料型第二表面镜，如S731涂料型第二表面镜
    - 无机涂层（漆）
      - 无机白漆，如KS－Z白漆
      - 无机灰漆，如PS17漆
  - 真空沉积型
    - 真空沉积金属膜，如真空沉积铝、金、银、铜等
    - 第二次表面镜（二次表面镜）
      - 玻璃型第二表面镜，如石英（铈）玻璃镀铝第二表面镜
      - 塑料薄膜型第二表面镜，如Teflon薄膜镀铝第二表面镜

以石英玻璃、铈玻璃或Teflon薄膜为表面层，在其背面真空沉积高纯铝或银等金属膜形成第二表面镜热控涂层（或称二次表面镜热控涂层），或称为光学太阳反射器OSR（Optical Solar Reflector），其示意图见图7.2-32。这类涂层利用了石英玻璃、铈玻璃或Teflon薄膜第一表面具有高的红外发射率，而被镀的高纯铝或银等金属膜（第二表面）具有高的太阳反射比（即低的太阳吸收比），所以这类涂层有低或超低吸收-发射比。此外石英玻璃、铈玻璃第二表面镜空间环境稳定性好，使用寿命长。为防止空间静电荷在第二表面镜表面积累，往往在玻璃或Teflon薄膜表面再加镀一层几十纳米厚度的透明导电膜，如氧化铟锡（ITO）膜，形成导电型第二表面镜热控涂层。石英玻璃镀银第二表面镜制备过程的简要描述如下。

基材：抛光石英玻璃薄片，尺寸40 mm × 40 mm × 0.2 mm$^{\pm 0.02}$，或40 mm × 20 mm × 0.2 mm$^{\pm 0.02}$，邻边垂直度90° ± 30′。

用人工和化学方法清洁石英玻璃基片并烘烤。

镀膜：清洁后的石英玻璃片放入真空室，用热蒸发或溅射工艺在石英玻璃片的一面真空沉积几十纳米厚度的银和保护膜，而在另一面真空沉积透明导电膜。

性能：$\alpha_s = 0.07 \pm 0.02$，红外发射率 $\varepsilon_H = 0.78 \pm 0.02$

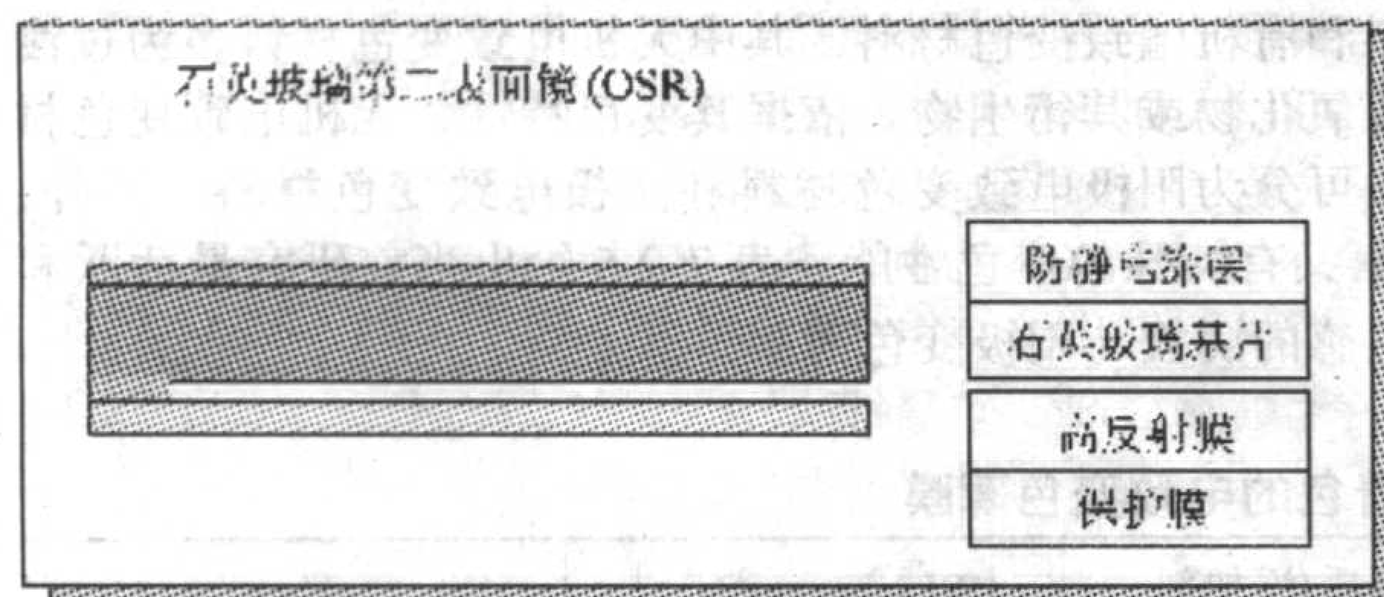


图7.2-32 石英玻璃第二表面镜热控涂层示意图

铝合金是航天器上应用最广泛的材料。铝或铝合金在电解液中通过阳极氧化在其表面形成一层透明氧化物薄膜，这层透明氧化物薄膜连同基材表面形成阳极氧化涂层。由于氧化工艺不同，可以产生光亮阳极氧化涂层、黑色阳极氧化涂层、绝缘阳极氧化涂层、耐磨涂层等一系列阳极氧化涂层。我国第一颗人造地球卫星“东方红一号”的外表面全部用的是铝光亮阳极氧化热控涂层。阳极氧化膜由两层组成：表面多孔层和紧贴铝表面致密而薄的无孔层（又称阻挡层）。阳极氧化存在金属溶解和氧化膜形成两个过程。在氧化膜生成的同时，也有一部分膜发生溶解，从而在膜中生成针孔，使得阳极上的电流得以通过。随着氧化膜的不断生成，电阻逐渐加大，膜的成长速率随之降低。当膜的成长速率和溶解速率相同时，膜厚就保持一定了。图7.2-33显示氧化膜的多孔结构。尽管阳极氧化的工艺种类繁多，但其机理却大同小异，关于阳极氧化过程和膜层形成机理也有不同观点和解释。

铝和铝合金阳极氧化涂层质量轻，涂层与基材结合好，通过氧化膜厚度和不同封闭材料可在较大范围内调节涂层吸收-发射比，太阳吸收比 α_s 可以从0.11～0.90以上，而红外发射率亦可从0.10增加到0.90，铝光亮阳极氧化热控涂层红外发射率随氧化时间的变化见图7.2-34。铝合金黑色阳极氧化涂层具有高吸收比和高红外发射率，有利于航天器内部热流交换和温度平衡稳定，现有航天器内部仪器壳、零部件表面均采用黑色阳极氧化涂层。下面是铝或铝合金光亮阳极氧化热控涂层制备典型工艺流程：

铝零件上夹具→碱性除油→水冲洗→热水浸洗→水冲洗→化学抛光→水冲洗→硝酸出光→水冲洗→蒸馏水浸洗→阳极氧化→水冲洗→蒸馏水浸洗→封孔处理→水浸洗→蒸馏水浸洗→烘干→下夹具→性能检测→成品。

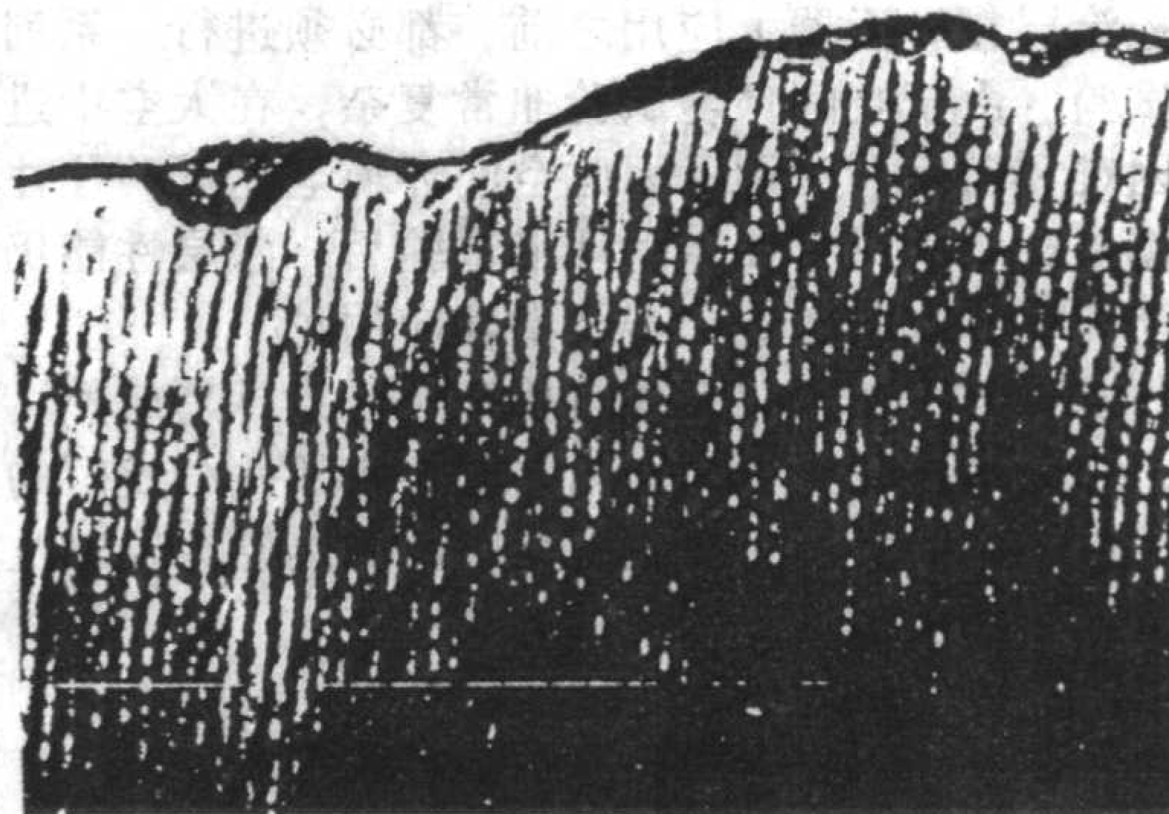


图7.2-33 铝光亮阳极氧化膜的多孔结构

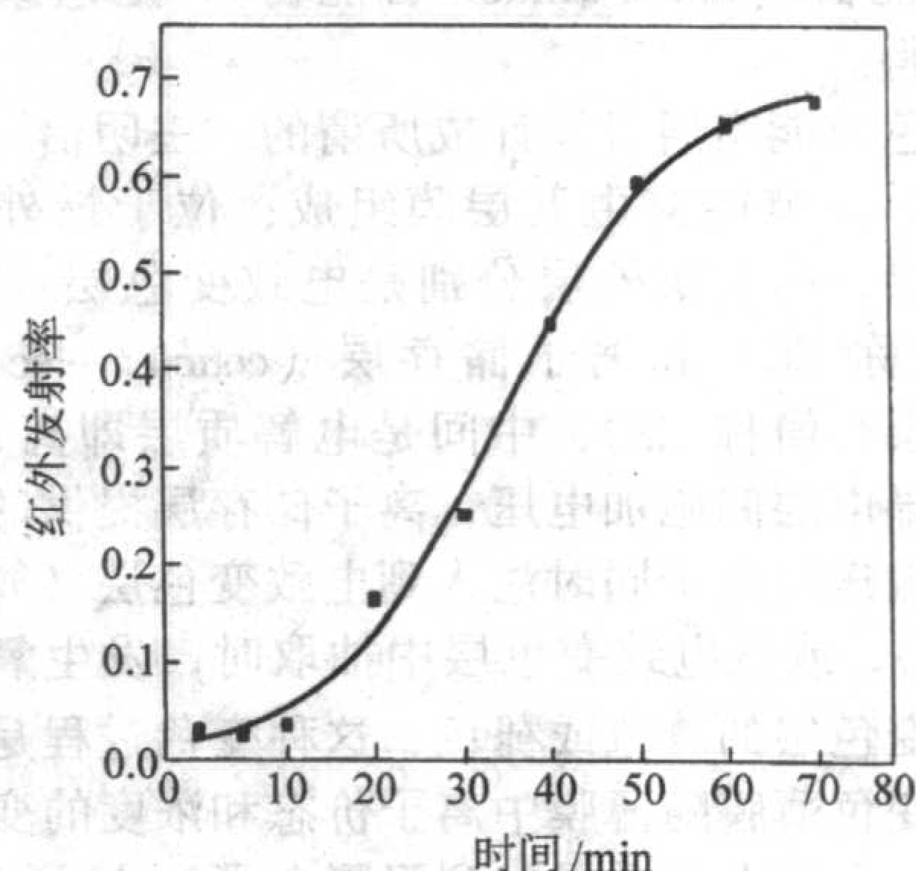


图7.2-34 涂层红外发射率随氧化时间的变化

图7.2-35是石英玻璃镀铝第二表面镜热控涂层、KS-Z白漆热控涂层、铝光亮阳极氧化热控涂层的光谱反射率曲线。

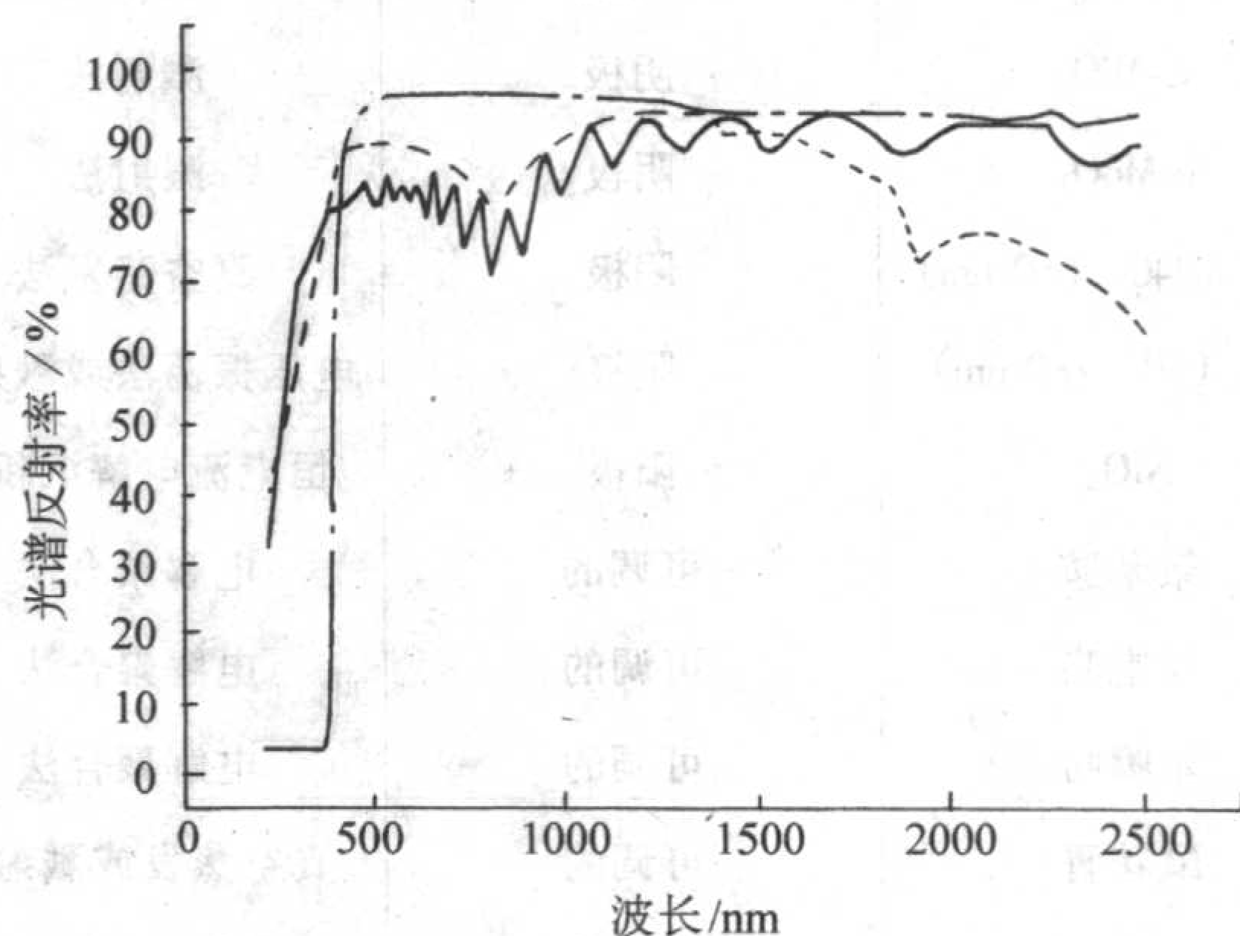


图7.2-35 3种热控涂层的光谱反射率（—·—石英玻璃镀铝第二表面镜；----KS-Z白漆热控涂层，—铝光亮阳极氧化热控涂层，氧化50 min）

除上述列举的涂料型、真空沉积型和电化学型三种工艺中最典型涂层外，还有多种热控涂层，比如还可以在各种底材上真空沉积和电镀金、铝、铜、镍、铬、镉、铂、铑等金属涂层，这些金属涂层太阳吸收比较高（铝、银较低），红外发射率都比较低，这些金属涂层在航天器上都有不同程度的应用。

应当指出，热控涂层的性能测试和空间环境老化试验研究是十分重要的，涂层的光、热性能（α_S，ε_H）和涂层的空间环境稳定性对热控涂层的评价、应用至关重要。在空间，热控涂层主要受到太阳紫外线辐照，电子、质子辐照，冷热交变，高真空等空间环境因素的作用，这些因素将引起涂层光热性能、电性能乃至力学性能的退化（降解），而这种

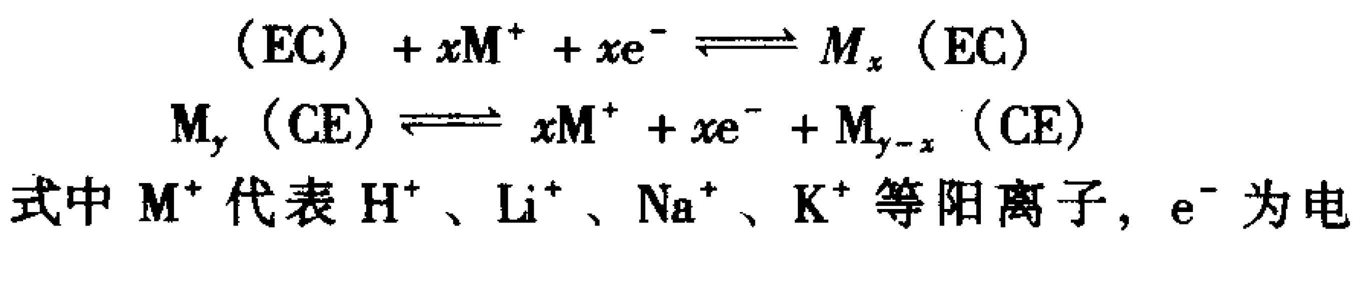
性能退化将危及热控涂层对航天器温度控制效果。所以，每一种热控涂层在航天器上应用之前，都必须进行一系列的空间环境试验。由于空间环境试验非常复杂，在太空中进行试验十分困难和需巨额费用，因此空间环境老化试验往往在地面进行模拟试验。只有在空间环境试验后，涂层性能仍能满足热设计要求，方能在航天器上实际应用。

经过多年的发展，航天器热控涂层已经日趋成熟，涂层的制备、性能测试和空间环境考验已形成了一个专门的技术领域。今后将主要发展高性能、长寿命的热控涂层以及热控涂层和防激光涂层等复合型材料。

3 电致变色涂层（薄膜）

"电致变色涂层"，又简称为电变色涂层，目前主要用于电致变色节能窗（smart window 智能窗），是电致变色节能窗的核心材料。

电致变色节能窗通常设计成所谓的"三明治"结构，如图7.2-36所示。节能窗由五层膜组成：位于最外面的两层是透明导电层，两个次外层分别是电致变色层（electrochromic layer，简称 EC）和离子储存层（counter electrode layer，又称对电极层，简称 CE），中间是电解质层即离子导电层。当在两透明导电层间施加电压，离子储存层提供的离子和由透明导电层输送的电子同时注入到电致变色层（如阴极变色材料 WO_3 等），或从电致变色层中抽取时，发生氧化、还原反应，引起变色层的着色或褪色，这种变色过程是连续和可逆的，电致变色薄膜随薄膜中离子价态和浓度的变化，颜色也发生变化。由于电解质层起到阻隔电子、导通离子的作用，所以电致变色器件具有记忆效应，即在电源切断后，变色层仍能保持其着色态。涂层电致变色过程可表述如下：



$$(EC) + xM^{+} + xe^{-} \rightleftharpoons M_x(EC)$$

$$M_y(CE) \rightleftharpoons xM^{+} + xe^{-} + M_{y-x}(CE)$$

式中 M^{+} 代表 H^{+}、Li^{+}、Na^{+}、K^{+} 等阳离子，e^{-} 为电子。

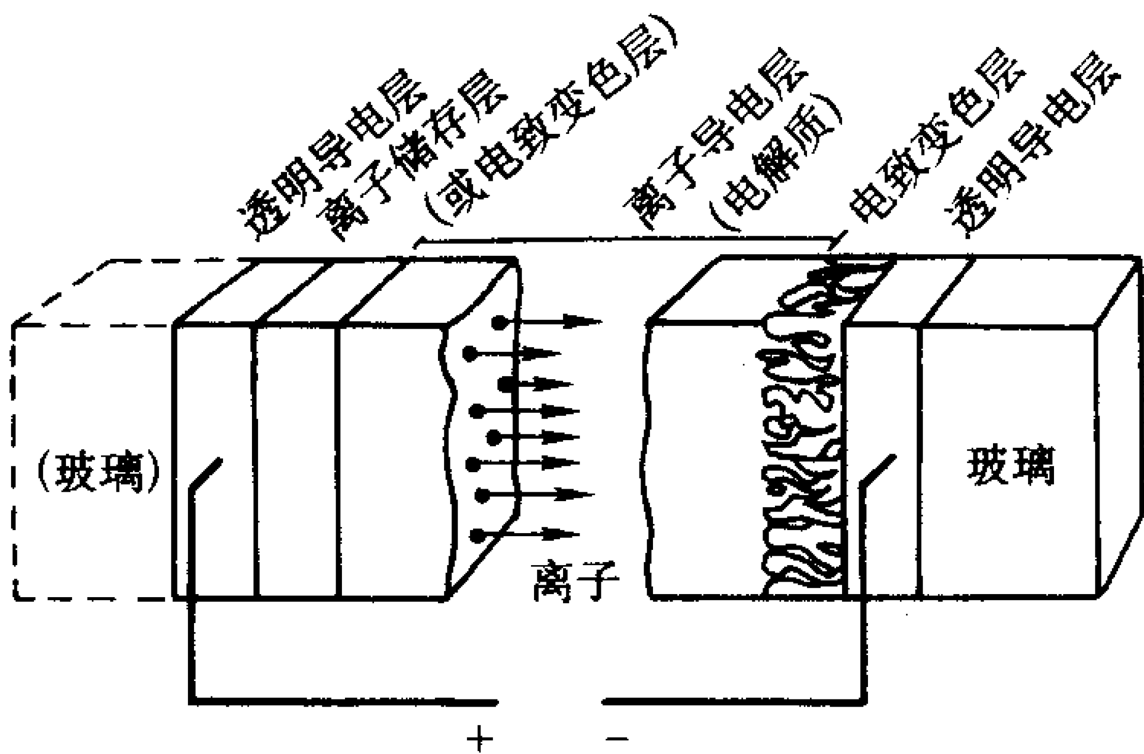


图7.2-36 电致变色节能窗结构示意图

电致变色薄膜一般要求薄膜在漂白态对太阳光谱（特别是可见光区）具有良好的透过率，在着色态对太阳光谱具有选择性吸收或反射特性。电致变色材料可分为无机电致变色材料和有机电致变色材料，其中无机电致变色材料多为过渡金属氧化物或其衍生物。依据其变色特性，无机电致变色材料又可分为阳极电致变色材料和阴极电致变色材料。另外，V_2O_5 又有特殊的变色性能。表7.2-5给出当前研究最活跃和最敏感的阴极与阳极变色薄膜。

表7.2-5 一些阴极着色和阳极着色的电致变色薄膜

薄膜	着色类型	沉积条件	电解质/添加剂	$CE(\lambda)/c\cdot m^2\cdot C^{-1}$	λ/nm
α-WO_3	阴极	溅射法	$LiClO_4$/PC	132	800
C-WO_3	阴极	溅射法	$LiClO_4$/PC	72	800
c-MoO_3	阴极	溅射法	$LiClO_4$/PC	39	800
WO_3（240～660 nm）	阴极	真空蒸发法	H_2SO_4	38～45	633
IrO_x（90～180 nm）	阳极	电压振荡法或溅射法	H_2SO_4	15～18	633
NiO_x	阳极	恒电流电解沉积法	NaOH/KOH	50	440
聚苯胺	可调的	电解聚合法	H^{+}，Br^{+}		
聚吡咯	可调的	电解聚合法	ClO_4 –，BF_4^{-}，Li^{+}		
聚噻吩	可调的	电解聚合法	ClO_4^{-}，BF_4^{-}		
酞花青	可调的	真空蒸发或溅射法	KCl，ClO_4^{-}		
$\alpha-Fe_2O_3$	双重性	溶胶－凝胶法	$LiClO_4$/PC	4.42	630
V_2O_5	双重性	溅射法	$LiClO_4$/PC	23.2	440

注：表中 CE（λ）为着色效率，λ为对应光的波长。

目前研究最多的电致变色薄膜是 WO_3 薄膜，它有非晶和多晶两种。非晶薄膜的着色/褪色反应速度快，多应用于显示装置；多晶薄膜在红外区有高的反射率，且耐热和耐辐射，多用于智能窗。此外 WO_3 的复合物如 M_xWO_3（M为 Li、Na、H）等也具有类似的电致变色效应。金属 Au 和 Pt（其中金或铂的晶粒尺寸为 2～12 nm）加入到 WO_3 膜中也可制成电致变色材料，其初始态为蓝色，着色态为红色或粉红色。MoO_3 也是研究较多的电致变色材料，它在可见光区有比 WO_3 更加柔和的中性色彩。

无机电致变色薄膜制备方法很多，主要可分为两大类：物理法，如蒸镀法、溅射法等；化学法，如化学气相沉积法、喷雾热解法、溶胶－凝胶法等。不同的制备方法制得薄膜性能也不尽相同。

除电致变色涂层外，组成电致变色节能窗的其他几种薄膜都有它相应的功能。

两层透明导电薄膜在全固态电致变色节能窗中主要是作为电极，通过它来建立电场，实现电致变色过程。铟锡氧化物（Indium Tin Oxide，通常简称为 ITO）透明导电薄膜是一种简并 n－型半导体材料，在光学和电子领域有着广泛的用途，诸如平板显示器件、热镜、太阳能电池等。对于 ITO 薄膜的研究大多数都集中于提高其电导率和光透过率，如使其电导率高达 $2\times10^4/\Omega\cdot cm$、在可见光区的透过率达 90%，这正符合作为窗口材料的要求。目前使用的透明导电薄膜材料大都为掺 F 或 Sb 的 SnO_2、掺 Sn 的 In_2O_3 和掺 Al 的 ZnO。它

们所采用的膜沉积工艺有多种，其中高频溅射、电子束蒸发、CVD和喷雾热解等较为常用。

离子导电薄膜在电致变色薄膜层与离子储备层之间充当传导离子而阻断电子的功能，保证电致变色薄膜变色所必需的离子传输途径，而又不致使器件电极之间形成短路电流。因此，离子导电薄膜也是电致变色器件的一个重要组成部分。离子导电薄膜应具有如下特性：有较高的室温离子电导率，以满足电致变色器件较快的响应速度；具有良好的电子绝缘性能，室温电子电导率小于 10^{-12} S/cm，以减少漏电的存在，保证器件良好的变色记忆功能；具有较好的光谱透过特性，尤其在电致变色薄膜所调制的光谱范围内要有满意的透过率；有优良的电化学稳定性，在可逆电场下具有很好的离子导电性能和结构稳定性，保证器件具有长期循环使用寿命。锂离子导体是应用较广的离子导电薄膜材料，但近年来无机快离子导体（也称固体电解质、超离子导体）发展迅速，取得了大量研究成果，发展以无机离子导体为离子导电层的无机全固态电致变色器件显然具有吸引人的优越性。

离子储存层（对电极层）用来储存离子，它必须具有足够的电荷容量，而且在储存离子时必须保持透明，同时具备这两个条件是不容易达到的。早期的电致变色智能窗中曾采用具有氧化还原反应的非固态电解质，但电解质的半固态性质阻止了其大面积的应用。近年来人们较多地采用互补型或光学惰性对电极。互补型对电极的着色方式是与电致变色层互补，离子在它们之间穿梭时，使得它们同时着色、同时消色，这种结构已应用于 WO_3 与 NiO（OH）、NiO、IrO_2 和 $LiCoO_2$ 所构成的电致变色器件中。

4 太阳选择性吸收涂层

在太阳能光热转换技术中，为了提高集热器的热效率，最大限度地采集太阳能、减少辐射热损，在采光面表面加涂具有高太阳吸收比（α_s）低发射率（ε_H）的涂层，这种涂层称之为太阳选择性吸收涂层，或称为光谱选择性吸收涂层（spectrally selective absorptive coating）。该涂层的特点是在太阳光谱可见区有很高吸收而在红外区有高的反射。光谱选择性吸收涂层是利用了表面层对可见、近红外高吸收和底层（或者直接是光洁的金属底材）高红外反射的复合效果。各种平板热水器和玻璃管式集热器都普遍采用光谱选择性吸收涂层来提高其热效率。图7.2-37中是一种理想的光谱选择性吸收涂层和实际的光谱选择性吸收涂层。单一的涂层很难获得有实际意义的选择性吸收效果，所以设计光谱选择性吸收涂层时往往考虑两层或多层结构。在光洁的铜、镍表面制备的黑镍涂层，太阳吸收比（α_s）可达0.90以上，其红外发射率（ε_H）可低于0.10。这类涂层还可以在其表面制造与太阳可见光波长相匹配的（小于1 μm）的网纹表面、枝蔓状表面等结构，以增加选择性吸收效果。有一种“厚度敏感性”光谱选择性吸收涂料型涂层（厚度约为1～20 μm），表面层很薄且高吸收，由于表面层很薄，故红外发射率基本取决于基底材料，而基底材料红外发射率低，所以两者复合形成了高吸收、低发射率的光谱选择性吸收涂层。对于玻璃真空太阳集热管应用的太阳选择性吸收涂层，要求其太阳吸收比 $\alpha_s \geq 0.86$（大气质量1.5），而红外发射率（ε_H）≤ 0.09（80℃±5℃）。玻璃真空太阳集热管常用的太阳选择性吸收涂层材料有：

铝-氮复合材料/铝（Al-N/Al）
不锈钢-碳复合材料/铜（SS-C/Cu）
铬-氧复合材料/铝（Cr-O/Al）
铬-氧复合材料/铜（Cr-O/ Cu）
锌-镍-硫复合材料/铜（Zn-Ni-S/Cu）
镍-氧化铝复合材料/铝（Ni-Al_2O_3/Al）

另一类光谱选择性吸收涂层为多层膜干涉滤波系统，往往在基材上交替真空沉积介质膜和金属膜。Al_2O_3 - Mo - Al_2O_3 膜系则是典型的多层膜结构，在太阳光谱区形成宽的吸收带，其 α_s 可达0.94，ε_H 可低于0.10。

根据底材和使用环境不同，制备光谱选择性涂层的工艺方法很多，有氧化处理、电镀、化学转换、真空热蒸发、反应溅射和涂刷等工艺，用来生产有使用价值的光谱选择性涂层。各种光谱选择性涂层的不足之处在于热稳定性差，300℃以上使用，性能将明显退化。

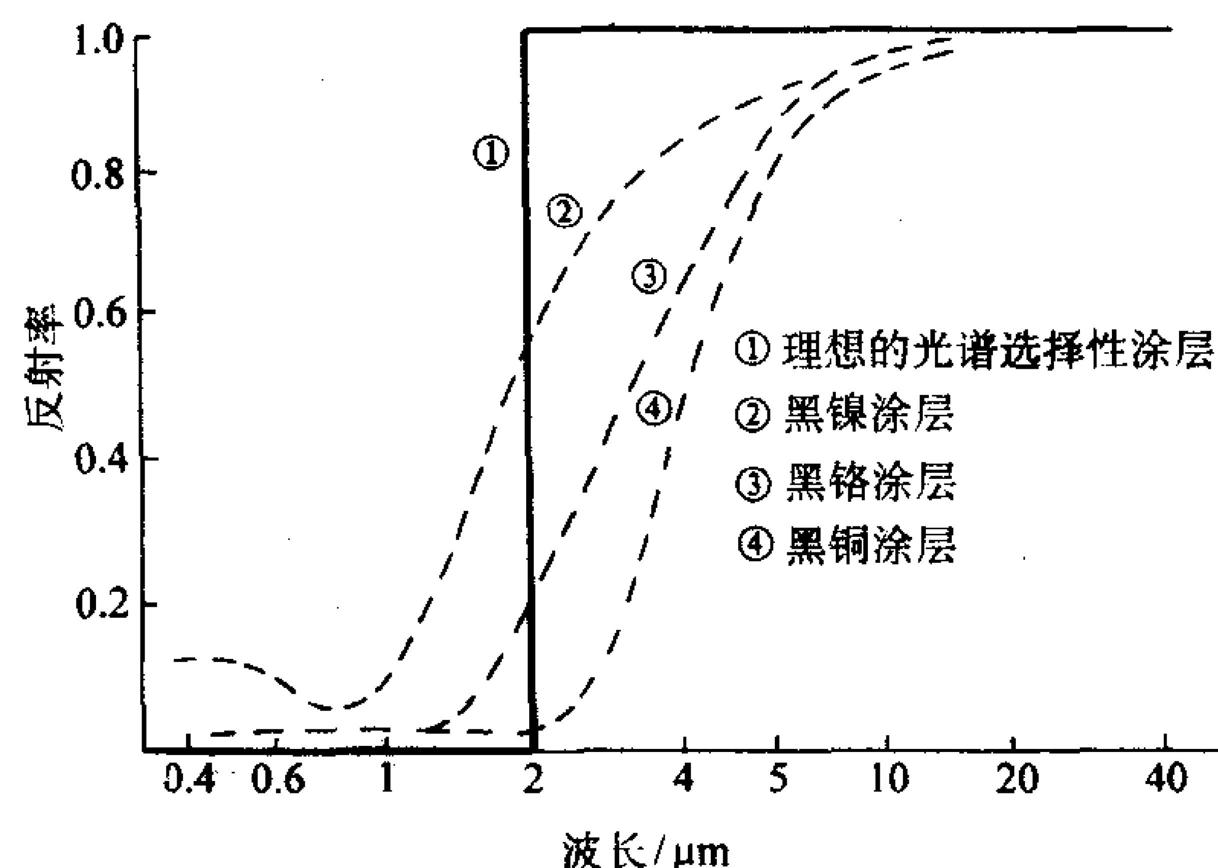


图7.2-37 理想的光谱选择性吸收涂层和实际的光谱选择性吸收涂层

5 其他涂层

5.1 隐身涂层

隐身技术及材料研究始于第二次世界大战期间，起源于德国。随着电子侦察技术越来越先进和精密制导武器的出现，武器的破坏、杀伤力空前增加，在某种意义上说，被发现就意味着被消灭。20世纪70年代以来，各国竞相发展隐身技术，并将其应用于坦克、飞机和舰艇等武器装备，成为一种隐蔽自己、降低被发现和识别概率的对抗措施，从而提高人员和装备的生存能力。一般说来，隐身技术有结构隐身、材料隐身和干扰抗干扰隐身，主要通过外形隐身、电子隐身、红外隐身、可见光隐身和声隐身措施来达到其隐身目的。

如果涂层加涂在某一目标上，能使被涂目标的可见、红外、雷达波、声波等特性与目标所处背景尽可能接近，或者能有效减弱、改变传感器探测的主要信号的涂层称之为隐身涂层。最主要的隐身涂层有：红外隐身涂层、可见光隐身涂层（有的称光学隐身涂层）、雷达隐身涂层和吸声隐身涂层。

红外隐身涂层：随着红外侦察、探测、制导与热成像处理技术的发展，任何武器装备的红外（热）辐射都将成为明显的暴露征兆。因此，可以在武器装备的表面加涂红外隐身涂层，这些涂层有的可以降低某些高温部位的（如发动机）红外辐射强度，采用低发射率的薄膜粘贴在目标表面，以降低红外发射强度，或者改变红外辐射峰值以降低被红外侦察、被探测的可能性。这种涂层往往还要求具有可见光隐身性能，也就是在颜色上不能与目标相差太大。这种涂层已经实现了实用化。

可见光隐身涂层：可见隐身涂层大都采用与目标背景相同颜色的涂层，如在兵器的表面涂抹伪装涂层，使其与周围环境色彩一致，如沙漠的沙土色、草原的草绿色、雪地的白色等。涂层降低兵器与背景之间颜色和亮度的反差，使目标与它的周围环境完全融合，实际上是一种伪装涂层。另一种可见光隐身方法是用涂层或材料实施迷彩，即用各种涂层加

涂在目标上，特别是活动目标（如坦克、汽车、大炮或人员），改变、歪曲目标的特定形状，使其形象失真，从而达到隐身目的。可见光隐身涂层在可见光区域内（有的甚至延伸到紫外和近红外）都有它特定的光谱吸收和反射特性，如一种军用雪地伪装网就是将伪装涂料加涂在织物表面，编成雪地网，其紫外（350～380 nm）反射率要求高于0.70，而可见和近红外（380～1 100 nm）反射率要求高于0.85。

防雷达隐身涂层是利用涂层中含有特殊的铁磁性材料产生磁滞损耗，因而对雷达波有极高的吸收，或者利用涂层表面和底层二束反射波干涉相消原理吸收雷达波，使之不再反射或者很少反射回去，故雷达难于发现而实现目标隐身。吸声涂层则是用吸声、消声、声反射率低的材料涂在目标外壳上，减弱目标对声波的反射，同时也可配合降低噪声，实施声波干涉或迷惑等手段来实现隐身。

5.2 红外辐射涂层

红外辐射（发射）涂层，是指在整个红外波段有高的发射率或者在某些特定红外波段有高的发射率的涂层。这类涂层以涂料型涂层为主，也有高温热喷涂或者熔烧方法制备的涂层。红外辐射涂层的填料主要由金属氧化物、碳化物、氮化物、硼化物、最常用的为ZrO_2、SiO_2、Fe_2O_3、TiO_2、Al_2O_3、MnO_2、Co_2O_3、SiC等。涂层的黏结剂有硅溶胶，硅酸乙酯，磷酸铝，水玻璃和其他无机黏结剂。当用高温等离子或火焰喷涂时，可将上述粉状填料直接喷涂在底材上，形成红外辐射涂层。熔烧则是将填料、黏结剂、助熔剂和溶剂一起磨成浆，用浸渍、涂刷等方法加涂在底材表面，通过热处理，使涂层材料熔融或者半熔融，与底材黏结形成涂层。

红外辐射涂层可涂覆于高温炉内衬，窑炉烘道，以增加辐射传热，提高发热体的热效率，改善炉温均匀性，节约能源，减少粉尘，有利于环境保护；红外辐射涂层也可涂布在烘干油漆、织物、食品等设备的发热元件表面，提高烘烤效果，缩短烘烤时间。红外辐射涂层在20世纪70～80年代有较大发展，主要应用于电节能方面。近年来，红外辐射涂层在取暖、理疗、保健等方面也有所发展。此外，高发射率的红外辐射涂层还可以用于航天器。当航天器再入时，其表面温度急剧升高，在有关舱段加涂红外辐射涂层是一种隔热、防热的措施。

5.3 高温抗氧化涂层

高熔点金属以及它们的合金广泛用作高温结构材料，像钨、钼、钽、铌、钒、铬等金属，其熔点高，在1 800℃甚至2 000℃以上，且产量较多，价格较低，在高温领域有广泛实际应用价值。但这些金属或合金在高温下形成多孔、疏松的氧化物层，这些氧化物层不能对金属基体起有效的抗氧化保护作用。金属在高温下氧化使其应用受到很大限制，因而出现了高温抗氧化涂层、在基体材料表面加涂高温抗氧化涂层，能阻止或减少氧气氛对基体材料腐蚀、防止基体材料在高温下急剧氧化。按被保护的材料，高温抗氧化涂层主要有难熔金属抗氧化涂层、高温合金抗氧化涂层和石墨（碳）抗氧化涂层。高温抗氧化涂层有较高的熔点，涂层致密，能控制基体金属的氧化，可经受高温气体或其他快速运动质点的冲刷，在化学和物理性能方面与基体金属相适应。组成涂层的材料大致有四类：抗氧化性能较好的金属和它们的合金；铝化物，铍化物和硅化物；氧化物（如氧化镁、氧化锆、氧化钙、氧化铝、氧化钸等）和化合物（如莫来石$3Al_2O_3\cdot 2SiO_2$、锆英石$ZrO_2\cdot SiO_2$、尖晶石$MgO\cdot Al_2O_3$等）；上述三类材料的混合物。高温抗氧化涂层采用的工艺方法有：热扩散法、高温热喷涂、熔烧、电镀、包镀、反应溅射等。高温抗氧化涂层主要应用于航空和航天技术等领域，如发动机燃烧室和涡轮叶片、航天器姿态发动机钽、铌合金推力室都加涂高温抗氧化涂层。

5.4 导电涂层

导电涂层是加涂在绝缘材料表面具有一定导电能力的薄膜或涂层。导电涂层主要有两类：一类是掺合型，另一类是透明薄膜型。掺合型导电涂层是将细颗粒的导电材料，如石墨、炭黑、镍、银、锰等金属粉末掺入到涂层的填料中，与有机或无机黏结剂、稀释剂一道涂刷或喷涂到绝缘材料表面，形成具有某种导电能力的导电层。它可以用喷涂、印刷、刷涂等工艺加涂在刚性或柔性底材上。根据使用要求，调节填料中导电粉末的含量，或用不同电阻率的导电材料则可调节导电涂层的电阻率。这类涂层主要用作电极、电加热膜，也可用来消除静电干扰。

另一类更为重要的是透明薄膜型导电涂层。它是利用半导体化合物，如氧化锡、氧化铟、氧化镉、锡酸镉等或者在这些化合物中掺少量氟、锑而制备的透明导电膜。氧化锡，氧化铟－锡（ITO）是两种最常用的透明导电涂层，随着工艺参数和薄膜厚度不同，其方块电阻可从几十欧姆到几百千欧。透明导电涂层可以通过热分解、真空蒸镀、反应溅射等工艺制备。透明导电涂层可以加涂在玻璃、陶瓷、搪瓷等绝缘材料上，作电子元器件、显示装置的透明电极，透明开关，电变色涂层电极等；也可作发热膜，防止交通工具的挡风玻璃结霜结冰；由于透明导电膜可见光透过率高，且有良好的热反射特性，亦可在太阳能光热转换技术中，作为光谱选择性透过涂层以及热反射玻璃（热镜）；特别是ITO膜，镀在石英、铈玻璃、Teflon和其他薄膜等第二表面镜热控涂层表面，防止空间电荷在航天器表面积累而放电。

编写：丁传贤（中国科学院上海硅酸盐研究所）
陈杰锋（中国科学院上海硅酸盐研究所）

第3章　无机涂料分类和合成

1　无机涂料的分类

无机涂料的分类按无机涂料的基料（成膜物质）来划分，根据基料类型又分为纯无机涂料和有机-无机复合涂料两类；纯无机涂料所用基料有硅酸盐、金属磷酸盐、胶体二氧化硅、金属烷氧基化合物、氮-硅和氮-化合物等。而有机-无机复合涂料的基料是由硅烷偶联剂、硅溶胶及其他金属氧化物或金属烷氧基化合物与有机合成树脂通过溶胶-凝胶技术制成的有机-无机杂化物（材料）。以下将分别叙述这些基料及其涂料的性能、合成和应用。

1.1　纯无机基料及其涂料

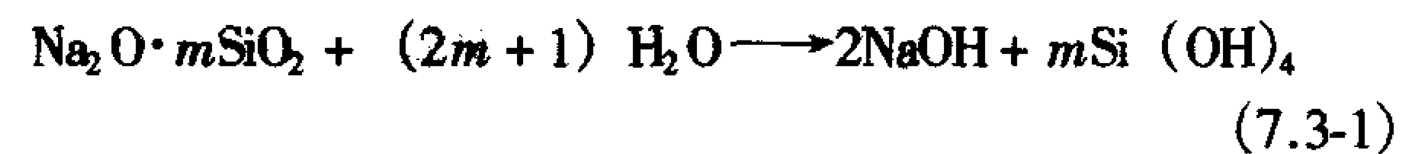
（1）硅酸盐类及其涂料

硅酸盐类碱金属硅酸盐，常用的有硅酸钠、硅酸钾、硅酸锂三种水溶液，另外还有硅酸铵水溶液，其化学式为$M_2O\cdot mSiO_2\cdot nH_2O$，M为金属，$m$为模数。硅酸盐的制造方法是：将碳酸盐与石英砂的混合物在高温下熔融，然后用高压釜进行水热反应，生成水溶性硅酸盐。这些硅酸盐在水溶液里以单体、二聚体和多聚体形式存在，它含有多种成分，有无定形二氧化硅、水合物、氢氧化物、正硅酸以及多种聚硅酸盐阴离子。硅酸有聚合成环形结构的倾向，而此环形结构之间会形成较大的球状单元，这样，就凝成最紧凑的堆积状态，且$(SiOH)^{3+}$和SiO^{2+}基团露出外面，由于促进离子化和聚合的OH^-会同时促进水解和解聚，这样－Si－O－Si－的形成是可逆的聚合过程。在常温的干燥过程中，水玻璃溶液中的阳离子通过与SiO^{2+}配位，在聚硅酸盐粒子间进行交联，其中Li^+和固化剂中存在的Ca^{2+}等多价离子与SiO^{2+}间价键力很强，形成不溶于水的涂膜；而Na^+和K^+所形成的成膜物浸水时会破坏交联作用，故钠水玻璃和钾水玻璃如不加固化剂或不加热则涂层的耐水性极差。在水玻璃的化学式中，n系二氧化硅与金属氧化物的分子之比，水玻璃在水中的溶解度依模数m而定，当$m=1$时，水玻璃在室温下能溶于水；$m>1$时则只能溶于热水；$m>3$时热水也难以溶解。水玻璃的模数越低，黏结力越大，涂层的耐水性就越弱；模数相同的水玻璃，浓度越大，密度和黏结能力也越大。碱金属硅酸盐不燃、耐热、高硬度，在常温至300℃间成膜，固化产生的硅酸盐凝胶有阻塞毛细孔作用，故可防止水分侵入，黏结性和耐酸性佳。几种水玻璃性能差异可见表7.3-1。

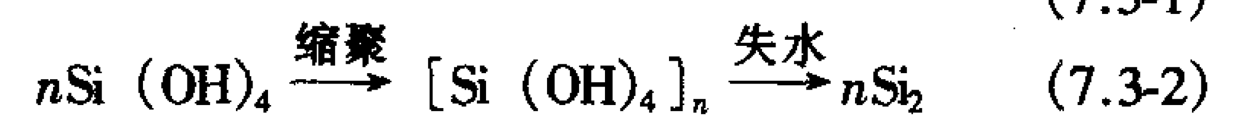
表7.3-1　几种碱金属硅酸盐成膜后性能比较

类别	性能比较
硅酸锂涂层	可常温成膜，耐水性好，黏结力强，价格较贵
硅酸钾涂层	可常温成膜，耐水性较好，有轻度返碱现象，价格适中
硅酸钠涂层	可常温成膜，耐水性差，轻易出现返碱现象，价格低廉
硅酸铵涂层	常温成膜较难，耐水性好，价格较贵

碱金属硅酸盐基料的固化成膜过程很复杂，尚无定论。一般这种液体水玻璃在空气中吸收二氧化碳，并与之反应，有硅酸生成，以常温固化的钠水玻璃溶液为例，其反应如下：

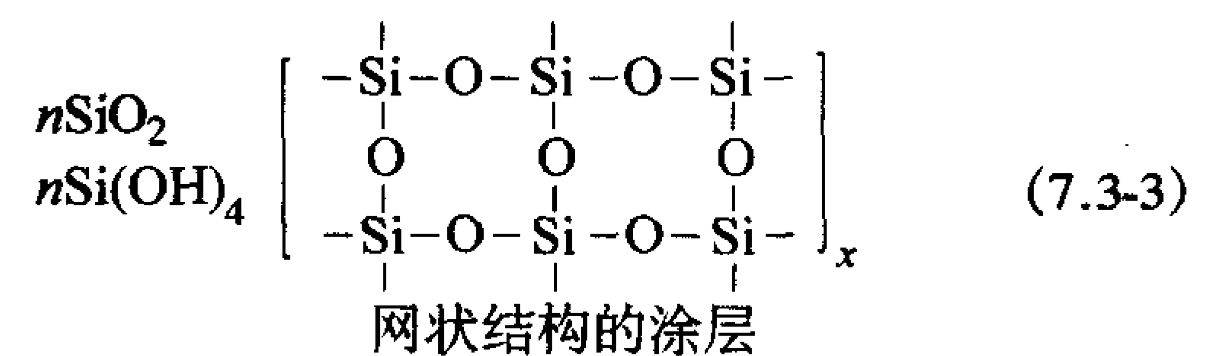


$$Na_2O\cdot mSiO_2+(2m+1)H_2O\longrightarrow 2NaOH+mSi(OH)_4 \quad (7.3\text{-}1)$$



$$nSi(OH)_4\xrightarrow{缩聚}[Si(OH)_4]_n\xrightarrow{失水}nSi_2 \quad (7.3\text{-}2)$$

式（7.3-2）中聚合度n不等于式（7.3-1）中模数m，一般$n>m$，而且随模数m的增加则n会更快增加。



式中，x为大于或等于1的自然数。

上述这种网状结构所形成的涂层及其性能与涂料的配方有关，且取决于形成涂层过程中的酸碱度，其涂层耐水性不良，因为整个成膜固化过程中生成大量钠离子分散在涂层中之故。故需在水玻璃涂料中添加固化剂，促使涂层固化，降低涂层遇水离解问题，又可与碱金属离子反应生成水的不溶物。

一些固化剂与碱金属硅酸盐的反应及应用见表7.3-2。

表7.3-2　碱金属硅酸盐与固化剂的反应

固化剂	固化方法	应用例
氟硅酸盐	$2[Na_2O\cdot mSiO_2]+Na_2SiF_6+(2n+1)H_2O\longrightarrow 6NaF+mSiO_2\cdot 2(n+1)H_2O$	水玻璃水泥防止水泥风化
各种无机酸	$H_3PO_4\longrightarrow H_2PO_4^-+H^+$ $K^++H_2PO_4^-+mSi(OH)_4\longrightarrow KH_2PO_4\cdot mH_4SiO_4\downarrow$ $H_2PO_4\longrightarrow HPO_4^{2-}+H^+$ $HPO_4^{2-}\longrightarrow PO_4^{3-}+H^+$ $3K+PO_4^{3-}\longrightarrow K_3PO_4\downarrow$	航空航天用耐热涂料无机富锌涂料（后固化）
金属粉末	$Na_2O\cdot mSiO_2+H_2O\longrightarrow mSi(OH)_4+Na^+OH^-$ $Zn+mSi(OH)_4\longrightarrow ZnO\cdot mSiO_2+H_2\uparrow$	无机富锌涂料

续表 7.3-2

固化剂	固化方法	应用例
多价金属氧化物	$K_2SiO_3 + H_2O \longrightarrow K^+ + OH^- + Si(OH)_4$ $OH^- + Al_2O_3 \longrightarrow AlO_2^- + H_2O$ $K^+ + AlO_2^- + Si(OH)_4 \longrightarrow \left(K-\underset{OH}{\overset{OH}{Al}}-O\rightarrow\underset{OH}{\overset{\overset{H}{O}\ OH}{Si}}-OH \right) \cdot nH_2O$	航空航天用耐热涂料、耐火物
多价金属盐	$AlPO_4 + Na_2O \cdot mSiO_2 + H_2O \longrightarrow Al(OH)_3 \cdot mSiO_2 \downarrow + Na_3PO_4 \downarrow$	耐酸水泥、航空航天涂料
碱金属交换	$Na_2O \cdot mSiO_2 + Mg^{2+} \longrightarrow MgO \cdot mSiO_2 + 2Na^+$	无机富锌涂料
有机溶剂	$Na_2O \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O \xrightarrow{有机溶剂} Na_2O \cdot mSiO_2 \downarrow$	—

用硅酸钠盐作基料的无机涂料有突出的不燃性能，耐热性和耐候性优异，耐热可达600℃，这种无机涂层无光泽，弹性、耐水性、耐冲击性以及与有机底材的附着力差，因此需改性。采用无机酸（如 H_2SO_4、H_3PO_4 等）以及醋酸或长碳链的二元酸、多元酸进行改性，使硅酸钠的模数提高。

用于外墙涂料的酸改性硅酸钠无机涂料的配方及生产工艺流程分别见表 7.3-3 和图 7.3-1。

表 7.3-3 酸改性硅酸钠无机外墙涂料配方

原料	质量份	原料	质量份
钠水玻璃	45	触变型增稠剂	0.4~0.7
工业硫酸	调 pH=11~13 的用量		
乙醇胺	0.3	轻质碳酸钙	8
OP 乳化剂	0.2	重质碳酸钙	16
六偏磷酸钠	0.2	滑石粉	8
Orotan 1124 分散剂	0.25	膨润土 金红石型二氧化钛	4 8
羟乙基纤维素（4%水溶液）	0.38	磷酸三丁酯	消泡用量
		水	补足余量

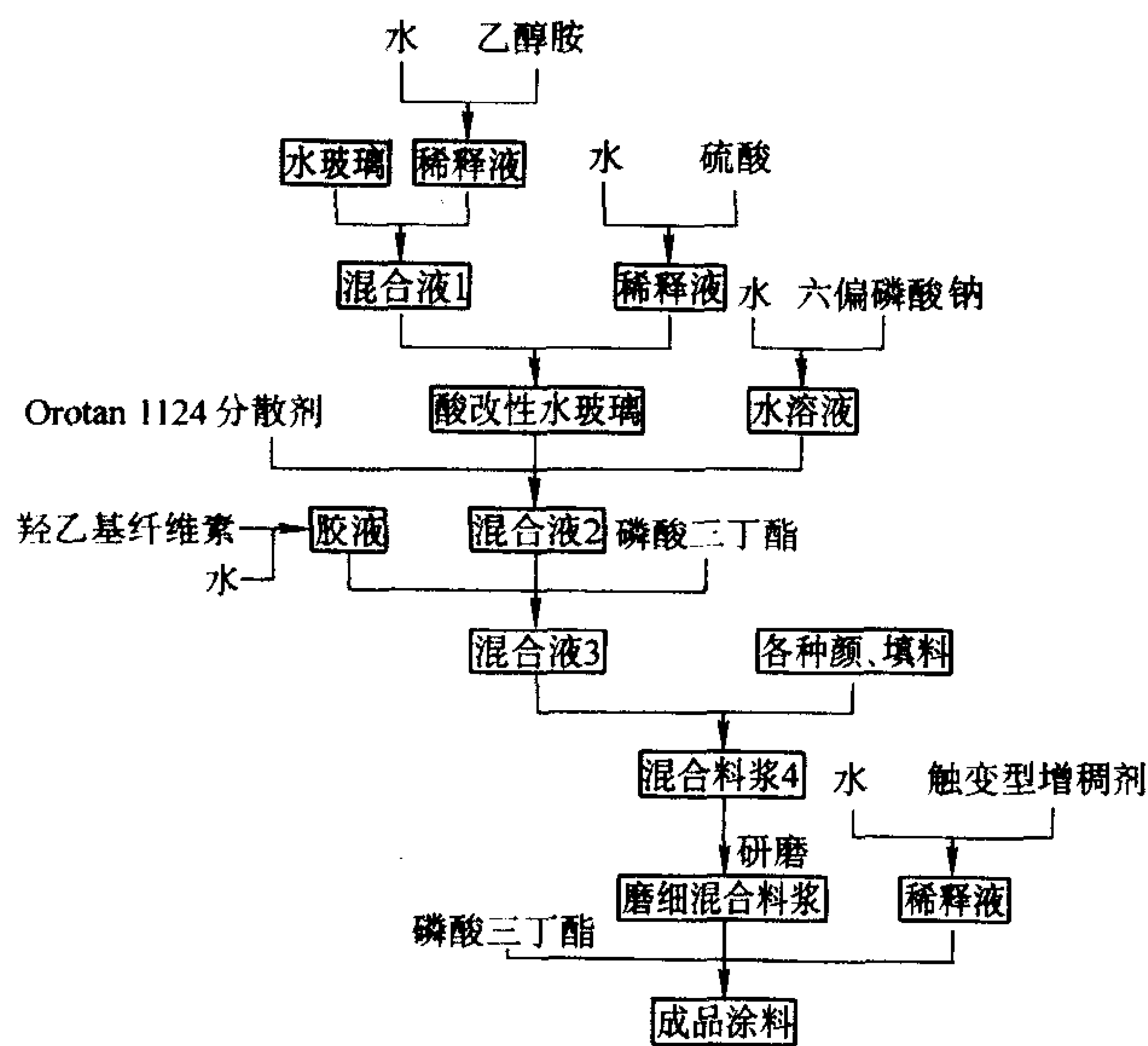


图 7.3-1 酸改性硅酸钠无机外墙涂料生产工艺图

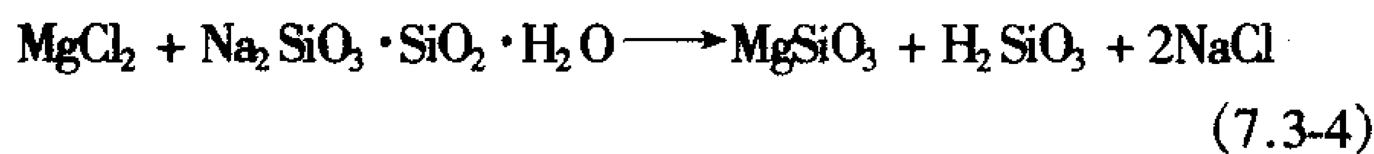
以硅酸钾为成膜基料的建筑涂料耐水性优于硅酸钠系，其典型配方见表 7.3-4。

表 7.3-4 硅酸钾无机建筑涂料配方

原 料	质量份	原 料	质量份
钾水玻璃	100	羟甲基纤维素	2~6
填料	85~135	复合固化剂	6~8
颜料(见表 7.3-5)	20~25	阴离子型表面活性剂	0.3~0.5
六偏磷酸钠	0.3~0.6	氯化钙水溶液	30~40

1）施工中可供选择的填料有滑石粉、石英粉、石英砂、云母粉、轻质碳酸钙、长石粉等。

硅酸盐涂料最突出的应用领域是防腐蚀（迄今仍大量使用中），其中无机富锌涂料用作底漆，即无机富锌底漆，其干燥方式有水性后固化型和水性自固化型两种。水性后固化型无机富锌漆（SSPC Type 1A*）是以硅酸钠为基料，与大量锌粉混合后涂于钢铁表面，施工稍麻烦，涂布干燥后，在其上喷 H_3PO_4 液或 $MgCl_2$ 溶液以促使涂层固化，用 $MgCl_2$ 溶液固化的反应如下：



$$MgCl_2 + Na_2SiO_3 \cdot SiO_2 \cdot H_2O \longrightarrow MgSiO_3 + H_2SiO_3 + 2NaCl \quad (7.3\text{-}4)$$



$$Fe^{2+} + SiO_3^{2-} \longrightarrow FeSiO_3 \quad (7.3\text{-}5)$$



$$Zn^{2+} + SiO_3^{2-} \longrightarrow ZnSiO_3 \quad (7.3\text{-}6)$$

而硅酸钠还能与金属氧化物（如锌粉表面的氧化锌或其他金属氧化物）发生反应，生成不溶性的复盐：



$$ZnO + Na_2SiO_3 + H_2O \longrightarrow Na_2O \cdot ZnO \cdot SiO_2 \cdot H_2O \quad (7.3\text{-}7)$$

反应式（7.3-4）中所生成的 NaCl 之类的可溶性盐，在涂层固化后可用水冲洗干净，涂料中的锌粉纯度应超过 95%，硅酸钠的模数最好能大于 3，锌粉、基料和固化剂要分开包装，现用现配。施工时必须选择干燥晴朗的天气则效果好，而不宜在阴冷和高湿度条件下施工，其耐腐蚀性优异，不燃，完全水性、对人体无害。

无机富锌涂料作底漆时一个重要特征是它具有"自修复"作用，即当富锌涂料的涂层受到机械损伤后，其露出的钢铁

表 7.3-5 水溶性后固化无机富锌涂料的配方

原 材 料	质 量 份	备 注
锌粉	300	分包装
低模数水玻璃 $Na_2O:SiO_2=1:2.4$	20	分包装
氯化镁溶液①	100	分包装
海藻酸钠溶液②	50	施工时使用

① 氯化镁溶液由 28 质量份的氯化镁和 72 质量份水所组成。

② 海藻酸钠溶液由 1 质量份的海藻酸钠、0.1 质量份水杨酸和 99 质量份水所组成。

表面会有腐蚀电流通过，这时锌的腐蚀产物就沉积在损伤处形成一层保护膜，使钢铁底材得到保护，而此时所起的保护作用更为显著。

表 7.3-5 列出了一种水溶性后固化无机富锌涂料的配方。

2) 施工时将上述锌粉、水玻璃和海藻酸钠溶液搅拌均匀后再过筛即可涂刷或喷涂，钢铁底材应喷砂除锈，在干燥晴朗天气下施工，涂装后待初步干燥使大量水挥发后，以小刀轻刮，如涂层面呈金属光泽，则显示水分已少即可涂刷氯化镁溶液固化剂，并用水冲洗以除去残余的氯化镁溶液固化剂，并用水冲洗除去残余盐分。

水溶性自固化无机富锌漆（SSPC Type1B），其基料为硅酸锂、硅酸钾等，其缺点是水溶性较大，曾用于渔轮的干舷船壳上效果良好。能自行固化，不必干后再喷 H_3PO_4 或 $MgCl_2$ 溶液，使用简便，但防腐蚀性一般稍次于水性后固化型无机富锌漆（SSPC Type 1A）。新一代水性无机富锌涂料是高模数（$SiO_2:K_2O=5.7:1$）硅酸钾为基料的水性无机富锌涂料，性能优良，见表 7.3-6。

表 7.3-6 高模数水性自固化硅酸钾富锌涂料性能

项　目		性　能
包装方式		一液一粉，分装，用前混合
基料的模数（$SiO_2:K_2O$）		5.7:1
颜色		灰色
光泽		平光
密度		3.1
黏度（KU）		70～80
固体含量		78%
干燥时间		指触干 20 min，实干 2 h
理论涂布量（厚度 80 μm）/$m^2 \cdot kg^{-1}$		2.8
附着力（划格法）/级		1
硬度（钢笔划痕）/H		8
耐磨性（750 g，500 r/min）/g		0.013
表面电阻率/Ω·cm		6.0×10^7
耐水性（蒸馏水，1 440 h）		无起泡、无锈蚀
耐盐水性（3%，1 440 h）		无起泡、无锈蚀
耐溶剂性（1 440 h）		无异状、无起泡
耐油性（汽油，1 440 h）		无异状
耐碱性（0.1mol/LNaOH，1 440 h）		无异状
耐盐雾性（5 000 h）		无起泡、无锈蚀
耐热性	400℃下，连续放置 720 h	涂层不开裂、不脱落
	800℃下，放置 1 h	涂层不开裂、不脱落
耐老化性（紫外线照射 1 000 h）		无变化

当硅酸盐中硅-钠（钾）分子比较高时，其所含的羟基也较多，这些羟基可与锌离子发生反应，产生硅酸锌聚合物。

将此涂装在钢铁底材上，水分挥发就形成涂层。固化涂层中锌粉微细粒子之间、钢铁底材与锌粉之间牢固附着或结合，形成一层致密的络合结构。

无机富锌涂料的防腐蚀属于电化学保护，用牺牲锌粉来对钢铁等底材进行保护，因锌比铁化学活性大之故。此涂膜形成致密的络合物涂层。对有害物质起着阻隔防护作用。当水份渗入到钢铁等底材上时可形成无数个由锌粉和钢铁底材组成的原电池，锌为正极（阳极），铁为负极（阴极），电流由锌向钢铁流动，钢铁便受到阴极保护；在腐蚀性环境下，锌粉将与大气中的物质发生反应，形成氧化锌、氢氧化锌、碱式碳酸锌、碱式氯化锌和硫酸锌等腐蚀产物，逐渐黏附在锌粉间的空隙和钢铁表面，使电阻增大，削弱了电化学腐蚀速度，这样就大大降低锌粉的消耗速度，因此有耐久性。

无机富锌涂层的基料中所含的主要成分是硅胶，因涂层中有大量锌粉，锌金属具有延展性，受冲击易变形但仍附着在钢铁底材面上而不脱落。在涂装富锌底漆之前，钢板表面处理须达到 Sa2.5，否则会使附着力和防护性能下降。富锌涂料只能用于一般大气及海洋环境中，不宜用于酸、碱环境中，以免与锌粉反应产生氢气。

无机富锌涂料用于钢铁表面作防护涂料的具体领域包括桥梁、钻井平台、大型船闸等重防腐工程，油罐和储槽内壁以及长距离输送管道等方面，此外，它还用于船舶的车间底漆方面，是车间底漆主要品种之一，我国造船行业每年这种车间底漆需要量在 1 万吨以上。

水性硅酸盐还可作为耐热涂料的基料，品种甚多，用途广泛，如用于烟囱、窑炉等工业高温设备上，兼具防腐蚀性能，其耐热性瞬间耐温达 800℃，可在 400℃以上的温度长期使用，如果配以适当的无机颜料和填料时，耐热温度可达 1000℃。

硅酸盐又可作室温固化型无机电热涂料，其附着力强，300℃下不起层、不起泡、不开裂和不脱落。涂于无机底材表面时，接通电源就会发热，成本低而寿命长。

(2) 硅酸乙酯系基料及其涂料

硅酸乙酯基料一般有两种合成方法，即①将四氯化硅与含水乙醇醇介，在醇介过程中同时发生乙氧基的水介和硅羟基的缩聚，因乙醇的含水量不同而生成不同缩聚程度的聚硅酸乙酯；或②先将硅酸与甲醇直接合成硅酸甲酯，然后与含水工业乙醇反应，在酸、碱或离子交换树脂催化下转换成不同聚合度的聚硅酸乙酯。这种预先部分水解缩聚的正硅酸乙酯醇溶液配以锌粉等制成的醇溶性自固化无机富锌漆（SSPC Type 1C）是应用最为广泛的无机富锌漆，将它涂于钢铁底材后，会进一步水解缩聚，并与 Zn 和 Fe 反应成膜。

关于前述正硅酸乙酯能与 Zn 和 Fe 反应成膜问题，一般认为是锌粉和底材上的锌与硅醇反应生成杂原子桥。

也有人认为，其固化并非生成 Si—O—Zn 键，而是聚硅酸沉淀成无定形二氧化硅，使锌粉固定。

正硅酸乙酯在酸性情况下水解，一旦加入锌粉后，盐酸就与锌粉表面的微量氧化锌、碳酸锌反应，生成氯化锌，促进了聚硅酸乙酯缩合成膜。这种涂料与施工环境有关，在较高湿度下可使硅酸乙酯水解，当锌粉混入硅酸乙酯基料时，不待溶剂挥发就即刻反应，析出乙醇和水而固化。如溶剂和水析出太快，则涂膜流动性就差，固化困难且残留的乙氧基导致涂层松且软，故需加适量溶剂。

水性无机富锌涂料与醇溶性自固化无机富锌涂料在性能上相比，前者无有机溶剂，后者干燥快且施工适应性好，它不会如前者在施工时逢雨落使涂层冲失。当然，高模数水溶性自固化无机富锌耐腐蚀性是否比醇溶性自固化无机富锌涂料好，有待在实际应用中验证。如水溶性自固化无机富锌漆配制得当，底材表面处理和施工完善，则其性能可以与醇溶性自固化无机富锌涂料相匹。

表 7.3-7 列出了溶剂型无机富锌涂料配方。

表 7.3-7 美国 SSPC Type 型双组分溶剂型无机富锌涂料配方

	原材料	质量份
甲组分	正硅酸乙酯缩合物①	12.04
	丁醇	5.24
	乙醇	12.59
	磷酸（5%）	1.04
	氯化锌	0.52
乙组分	聚乙烯醇缩丁醛树脂	1.25
	氧化铬汞	17.07
	磷酸铝防锈颜料	8.93
	锌粉	41.88

黏度 2.6～4.2 s；相对密度 1.04～1.07。

注：①正硅酸乙酯缩合物含有 SiO_2 40%～42%；

对于包括醇溶性自固化无机富锌漆在内的无机富锌涂料与镀锌类涂层使用上孰佳，观点不一较客观的说法是，这两类产品各有千秋，镀锌类涂层一般用于 152 mm 宽、16 mm 厚以下、每千克可镀 38 m^2 下的钢铁底材，对小物件和栅栏较合适，而无机富锌涂料则适用于长装配件、大型结构件、管道系统和储槽，两者的性能基本相近。

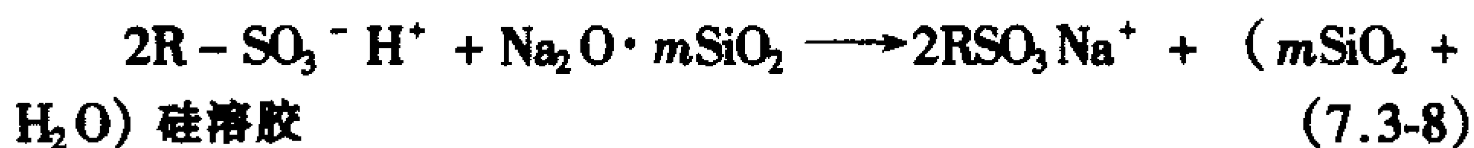
以硅酸乙酯为基料所制成的涂料还具有良好的耐热性能，如聚硅酸乙酯基料中添加低融点玻璃料或珐琅玻璃以及耐热颜、填料就能制成 400～600℃甚至 800℃的耐高温涂料。硅酸乙酯及其同系物所制成的基料还可配制成亲水性涂料。

（3）胶体二氧化硅系基料及其涂料

胶体二氧化硅即硅溶胶或硅酸溶胶，是硅酸的多分子聚合物的胶体溶液，外观呈乳白色，高浓度时呈胶状、分子式为 H_2SiO_3，系 SiO_2 为基本单位的水中分散体，粒径范围在 5～40 nm 左右，比一般粒径为 0.1～10 μm 的乳胶颗粒小得多，它作涂料最突出的优点是成膜后难溶于水，耐水性极佳，硅溶胶属常温自干型，成膜后形成立体网状结构。在成膜过程中细微颗粒的活性 SiO_2 能与一些无机盐类或金属氧化物形成硅酸盐无机高分子物质，这种细微颗粒对底材的渗透性很强，所形成的涂层有很强的附着力；其涂层含金属离子极低，有较好的耐水性；如与一些有机高分子聚合物混合，则涂层兼有有机涂料的一些特性（柔韧性、快干和易涂装性等）。

最早的硅溶胶是美国 DuPont 公司生产的牌号为 Ludox 的胶体二氧化硅，其耐热性极高，可用作熔模精密铸造的耐高温涂料。

制备硅溶胶的基本原料是模数为 3.3～3.5 的硅酸钠，工业上采用的方法是离子交换法、酸中和水解和电渗析方法：采用离子交换法以去除碱金属硅酸盐中的 Na^+，但需保持胶体二氧化硅所需的最低限度 Na^+，所使用的离子交换树脂为强酸性苯乙烯型阳离子交换树脂 $R-SO_3H$ 和弱碱性苯乙烯型阴离子交换树脂 $R-NH_2$，R 为树脂本体。用蒸馏水将硅酸钠稀释，使它能以一定速率流过阳离子交换树脂 $R-SO_3H$ 层，让其中的 Na^+ 与阳离子交换树脂上的 H^+ 进行离子交换，经测知硅酸钠中的 Na^+ 被去除后，H^+ 离子就与原硅酸钠中的 SiO_3^{2-} 离子结合成有活性的硅溶胶，并呈稀溶液放出，反应如下：



$$2R-SO_3^-H^+ + Na_2O\cdot mSiO_2 \longrightarrow 2RSO_3Na^+ + (mSiO_2 + H_2O)\ 硅溶胶 \quad (7.3\text{-}8)$$

将硅溶胶稀液经阴离子树脂交换柱除去液体中的阴离子（Cl^-），使体系达到更稳定的状态。经离子交换后所生成的硅溶胶浓度很低，pH 为 2～3，需加热浓缩，为防胶凝，加少量 NaOH 稳定剂溶液，迅速搅拌，以尽快达到 pH＝9～10。为降低浓缩温度，采用真空减压，取样检验达到浓度要求后，停止加热，冷却出料。上述使用后的离子交换树脂均可再生。所得硅溶胶粒径大多为 10～20 nm，目前所制得的硅溶胶最高浓度可达 60%，用在涂料中的硅溶胶浓度为 25%～30%。

以硅溶胶为主要成分的涂层具有坚硬、耐磨、耐热、防火、抗静电、抗污染、耐酸碱、耐光、耐水特点，可广泛用于建筑涂料、耐热防火涂料、地板涂料、路标涂料、船舶和桥梁涂料以及文物古迹的保护、整修涂料中。如在硅溶胶中添加铝粉或银粉，经烧结可以得到导电性极佳的涂层。再添加金属纤维、片状玻璃粉、纤维状或鳞片状云母粉、滑石粉等物质强度更好。

胶体二氧化硅成膜所用的固化剂有金属氧化物和金属粉末。

脱水的二氧化硅目前大多与有机基料结合，这样能提高涂层的附着力、耐碎裂、早期耐擦洗性等，如在天然乳胶中按固体分加入 15% 二氧化硅这种物质，则对玻璃的附着力可增加 6 倍。普通外墙涂料加入硅溶胶后会使涂层更致密，并增强了耐水和耐污染能力，延长了涂层室外使用期，配方见表 7.3-8。

表 7.3-8 硅溶胶复合外墙涂料配方

原材料	质量份
AC-261 乳液（基料）	250.0
硅溶胶（基料）	150.0
Orotan 1124（分散剂）	2.0
聚丙烯酸共聚物的氨盐分散剂	2.5
羟乙基纤维素（增稠、悬浮剂）	2.5
碱活化缔合型增稠剂	15
PT－1（防霉剂）	0.3～0.6
Texonal 酯醇（成膜助剂）	0.7
丙三醇（冻融稳定剂）	3.0
Foamaster NXZ（消泡剂）	0.7
磷酸三丁酯（消泡剂）	0.1
氨水（缓冲剂）（即 pH 值调节剂）	4.5
（金红石型）钛白粉（颜料）	50.0
滑石粉（填粉）	40.0
轻质碳酸钙（填料）	50.0
重质碳酸钙（填料）	150.0
硅灰石粉（填料）	30.0
煅烧高岭土（填料）	80.0
水（分散介质）	165.0

而硅溶胶单独用作耐热涂料基料时，其涂层附着力和柔韧性不能满足涂料性能要求，需进行改性。改性方法是①或与有机成膜物质拼混使用；②或添加硅偶联剂，这样在 600℃下可耐热 10 h，硅溶胶涂料还能制成去除甲醛和氨等有害物质的涂料。

经改性的硅溶胶能常温干燥成膜，形成的涂层有良好的耐热性，在 200℃以下可长期使用。还可添加耐热颜料、填料和助剂等制成更耐热的涂料。

（4）金属烷氧基化合物及其涂料

金属烷氧基化合物即金属醇盐，以通式 $M(OR)_n$ 表示，M 表示价态为 n 的金属，R 为烷基或芳香基，有时常将 $M(OH)_n$ 称为烷基正酯，如正硼酸烷酯、正钛酸烷酯等。金

属醇盐具有 M—O—C 键结构，因氧原子与金属离子电负性的差异，导致 M—O 键极化，醇盐的分子极化程度与金属元素 M 的电负性有关。如锗、磷、硫这类电负性较强的元素所构成的醇盐共价性很强，故易挥发。而碱金属、碱土金属类元素、镧系元素等这类正电性很强的物质所构成的醇盐因离子特性强而易于结合，显示出缩聚物性质。一般说来，缔合度越大，挥发性就越低，增大烷氧基的位阻效应，降低缔合度，醇盐的挥发性就增加。金属醇盐的挥发性有利于自身的提纯及其在溶胶-凝胶法中的应用。

碱金属、碱土金属、镧系三类元素，正电性很强，这样的元素与醇直接可合成醇盐，反应式如下：

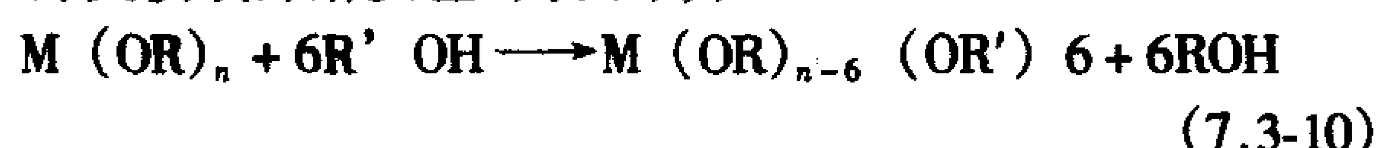


$$M + nROH \longrightarrow M(OR)_n + 1/2nH_2\uparrow \quad (7.3\text{-}9)$$

金属与醇的反应活性随金属正电性增大而增加，但也受醇盐性质的影响，如同一金属与之反应，带支链结构的醇反应就慢一些。

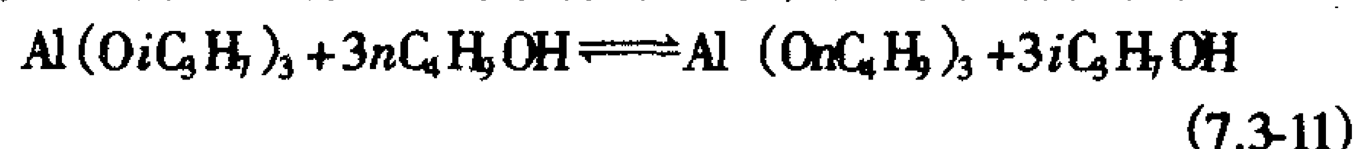
有些金属和醇不能直接反应生成醇盐，则用金属卤化物来代替金属，特别是金属氯化物。例如，Ti、Zr 和 Th 的氯化物与 C_2H_5OH 反应分别得到 $[TiCl_2(OC_2H_5)_2 \cdot C_2H_5OH]$，$[ZrCl_2(OC_2H_5)_2 \cdot C_2H_5OH]$ 和 $[ZrCl_3(OC_2H_5) \cdot C_2H_5OH]$ 和 $ThCl_4 \cdot 4C_2H_5OH$ 产物，为使置换反应进行完全，加入氨、吡啶、三烷基胺等碱性物质。

醇交换或醇解反应可表示为：



$$M(OR)_n + 6R'OH \longrightarrow M(OR)_{n-6}(OR')6 + 6ROH \quad (7.3\text{-}10)$$

式（7.3-10）涉及到一组烷氧基的取代，OR 与另一个 OR'，这些反应已广泛用于各种元素，如锑、铝和铌。



$$Al(OiC_3H_7)_3 + 3nC_4H_9OH \rightleftharpoons Al(OnC_4H_9)_3 + 3iC_3H_7OH \quad (7.3\text{-}11)$$

式中，n 表示正；i 表示异。

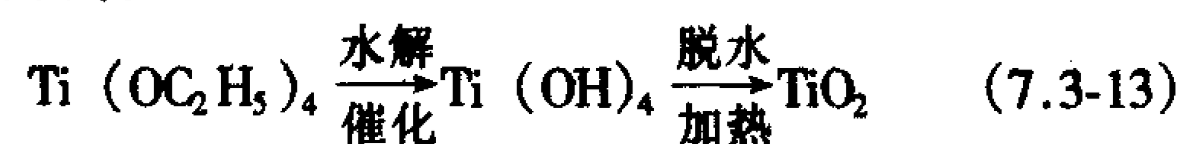
对于醇盐合成还有一个方法是烷基金属的氧化：



$$MR_n + 1/2nO_2 \longrightarrow M(OR)_n \quad (7.3\text{-}12)$$

金属醇盐（包括单金属和多金属醇盐），除铂醇盐外，都很易水解，故在醇盐合成、保存和使用过程中要绝对避免潮湿。迄今为止，能合成的金属醇盐几乎涉及周期表中所有金属元素。

电化学合成是制备醇盐的较新方法，该法是以惰性元素电极-铂电极或石墨电极为阴极，以欲制备的金属醇盐的金属为"牺牲"阳极，在醇溶液中添加少量电解质载体，通电使阴极和阳极间发生电介反应以制备预定金属元素的醇盐，现已能用该法工业生产 Ti、Zr 醇盐和实验室制备 Y、Sc、Ge、Ga、Nb、Ta 等元素的醇盐。电化学法可望成为醇盐制备的方向。适合于制备这类化合物涂层的技术是采用溶胶-凝胶技术。溶胶-凝胶的成膜可用以下化学反应式来表述，以钛酸乙酯为例：



$$Ti(OC_2H_5)_4 \xrightarrow[\text{催化}]{\text{水解}} Ti(OH)_4 \xrightarrow[\text{加热}]{\text{脱水}} TiO_2 \quad (7.3\text{-}13)$$

而作为成膜物质的烷氧基化合物，如 $Cr(OCH_3)_3$、$B(OCH_3)_3$、$B(OC_2H_5)_3$、$Sn(OC_2H_5)_4$、$In(OC_2H_5)_3$ 等需具有以下的性质：即在溶剂如乙醇或丙醇中有足够的溶介性，当溶剂蒸发时，溶介物结晶倾向很小，剩余物是一种非晶态凝胶状物质，该物质经水解、缩聚、热解而形成无定形的氧化物涂层。凡水解速度快，且易形成氧化物沉淀的烷氧基化合物不能作为成膜物质。一价和某些二价金属所形成的氧化物不稳定，也不能用作成膜物质。但对于其中一些可加少量的化学稳定剂、抗凝剂和无机酸来加以稳定而不沉淀。

有几种因素十分重要，溶剂的选择、水解催化剂的选择和水解所需水量的使用等；对于表面张力大、介电常数小及挥发温度高的溶剂不能使用。基于以上因素，可选用乙醇和丙醇，或丁醇和异丙醇作溶剂。用盐酸作为水解催化剂可使涂料达到所要求的 pH 值（pH = 5 ~ 6），这样可使有机醇盐与存在于底材表面的羟基及水起反应，使涂层与底材之间形成牢固的化学键，还不能让 Cl^- 进入涂层中，否则会降低涂层对金属底材的防腐蚀性。至于水解所需的水量则直接与涂层质量发生关联，水分过多涂层不稳定，过少附着力会降低。

溶胶-凝胶法的工艺流程如下。

底材表面除锈、除油、清洗后进行涂装，然后自然干燥或进行烘烤，此时发生缩聚，即溶剂挥发和水解成膜。

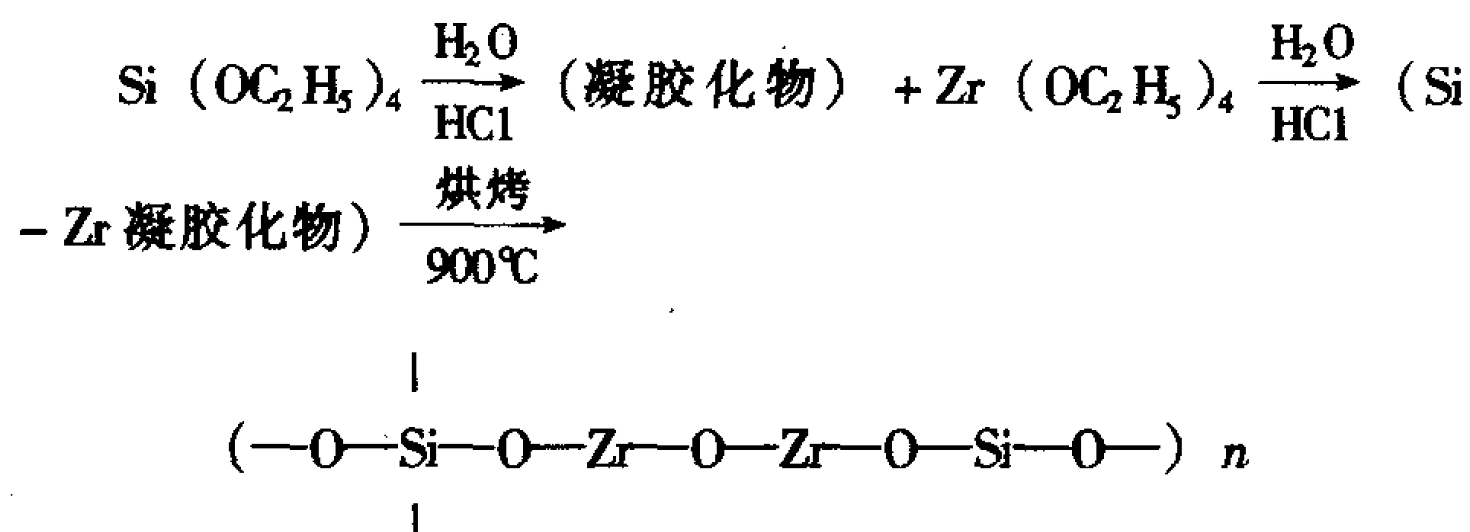
以一种在陶瓷底材上采用溶胶-凝胶法涂覆电热涂膜为例，将 95 质量份锡酸乙酯和与质量份铟酸乙酯混合后，加入 98% 乙醇制成 4% ~ 12% 浓度的涂料溶液，再加 0.3% ~ 0.4% 盐酸作催化剂，即成涂料，加入 0.5% Fe、Co、Ag 等（以氯化铁、氯化钴、硝酸银溶液形式）进行涂覆，烘烤（300 ~ 350℃）形成电热涂层。

用溶胶-凝胶法来制备无机涂层的优点在于：①可控制分子级组成物的结构；②可得到多成分系的均质组成物；③可得到原料精制的高纯度组成物；④与固相反应相比，它采用低热能就能获得陶瓷型涂层；⑤对底材无选择性；⑥与气相法相比，它能在大型构造物和复杂形状构造物上进行涂装。

此法制成的涂料有很多优异的耐磨性、防腐蚀性、光学和电学性能：如氧化铝涂层在不锈钢底材上有较高的硬度；一种由二氧化钛-二氧化硅所组成的涂层可作为汽车的后视镜涂层；含有钯的二氧化钛的涂层具有选择性吸收的特点；由硅酸二氧化钛、硅硼酸盐制成的涂层有减反射特性，可用于激光光学领域；对紫外线范围的减反射可采用二氧化钍和二氧化铪涂层来获取；作为显示器的导电透明涂层，用此技术制成，系氧化铟锡类；过渡金属氧化物涂层依靠微电子用装置加以发展；稀土-过渡金属氧化物在液氮温度下能显示出超导性，但用常规方法难以加工，用此溶胶-凝胶技术就能实现这一要求，而氧化铈涂层可用作紫外线吸收涂层。

一些功能性涂层的合成路线简述如下。

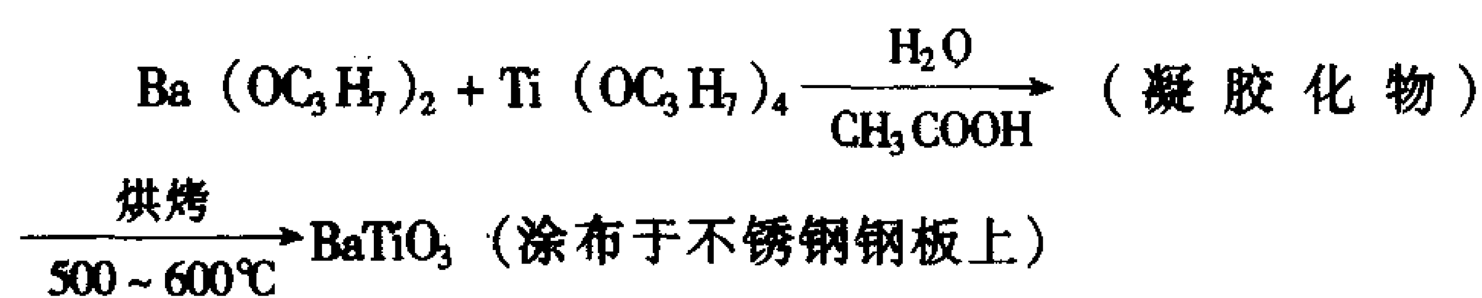
① 耐碱性玻璃涂层的合成（Zr－O－Si）：



$$Si(OC_2H_5)_4 \xrightarrow[\text{HCl}]{H_2O} (\text{凝胶化物}) + Zr(OC_2H_5)_4 \xrightarrow[\text{HCl}]{H_2O} (\text{Si}-\text{Zr 凝胶化物}) \xrightarrow[900℃]{\text{烘烤}}$$

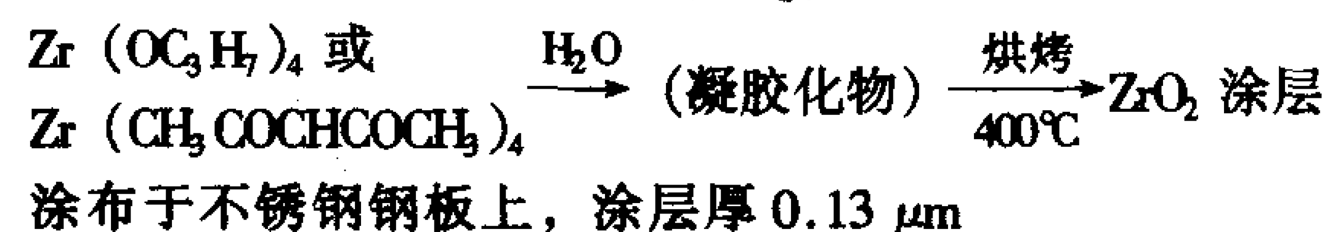
$$(\text{—O—Si—O—Zr—O—Zr—O—Si—O—})\ n$$

② 电磁特性涂层的合成（$BaTiO_3$）：



$$Ba(OC_3H_7)_2 + Ti(OC_3H_7)_4 \xrightarrow[CH_3COOH]{H_2O} (\text{凝胶化物}) \xrightarrow[500 \sim 600℃]{\text{烘烤}} BaTiO_3\ (\text{涂布于不锈钢钢板上})$$

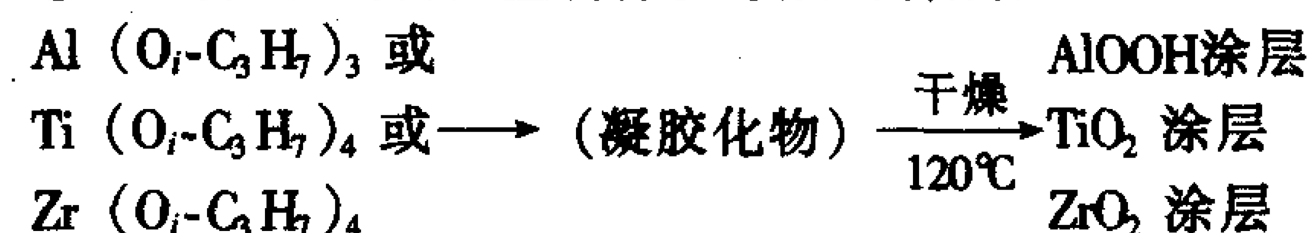
③耐热耐蚀性涂层的合成（ZrO_2）



$$Zr(OC_3H_7)_4 \text{ 或 } Zr(CH_3COCHCOCH_3)_4 \xrightarrow{H_2O} (\text{凝胶化物}) \xrightarrow[400℃]{\text{烘烤}} ZrO_2 \text{ 涂层}$$

涂布于不锈钢钢板上，涂层厚 0.13 μm

④ 耐光性、透明性塑料保护涂层的合成：



$$\left.\begin{array}{l} Al(O_i\text{-}C_3H_7)_3 \text{ 或} \\ Ti(O_i\text{-}C_3H_7)_4 \text{ 或} \\ Zr(O_i\text{-}C_3H_7)_4 \end{array}\right. \longrightarrow (\text{凝胶化物}) \xrightarrow[120℃]{\text{干燥}} \begin{array}{l} AlOOH\text{涂层} \\ TiO_2 \text{ 涂层} \\ ZrO_2 \text{ 涂层} \end{array}$$

涂布于聚碳酸酯、聚丙烯和聚氯乙烯的塑料板上，其涂层厚度在 0.3 μm 以下。

表 7.3-9 列载了采用溶胶-凝胶技术制成的涂层（包括金属涂层）应用情况。

表 7.3-9 采用溶胶-凝胶技术制成的无机涂料用基料（包括金属类）应用领域

涂层类型	应用领域
	电气领域
集成电路用涂层	（电极、布线）Al、Al-Si、Al-Cu、TiPt、Au、Mo-Si（绝缘层，钝化作用）、SiO_2、Si_3N_4、Al_2O_3
电阻涂层	Ta、Ta-N、Ta-Si、Ni-Cr、Ta-Al、TaB_2-Cr-Si-Al、Ta-Cr-Si-Al、Fe-Cr-Si
磁性涂层	（磁性涂层）γ-Fe_2O_3、Fe_3O_4、Mn-BiMn-Al-Ge、Co-Cr、Gd-Co、Gd-Fe、Fe，Co，Ni）-（Si，B，C，P）、（Fe-B、YIG、Fe-Si-Al、Ni-Fe-Mo、Mn-Zn、Ni-Zn、YIG （磁头材料）Cr、SiO、SiO_2 玻璃
压电体、热电体涂层	ZnO、AlN、$Bi_{12}GeO_{20}$
强电解质	K_3Li_{12}、Nb_5O_{13}、$LiNbO_3$、$PbTiO_3$、PZT、P、LZT
热敏印刷头涂层	（发热体）Ta_2N、Ta-Si、Ni-Cr （发热体保护涂层）SiO_2
热敏印刷头涂层	（电极）Ni-Cr，Au （耐磨涂层）Ta_2O_5、SiC、Al_2O_3、BeO、AlN
透电电极	In_2O_3、SnO_2、ITO
发光电致彩色显示	（电发光）活性层：ZnS：TbF_3·ZnS：Mn 绝缘层：Ta_2O_5、Y_2O_3、$PbTiO_3$ 电致彩色显示：WO_3
约瑟夫森接合	Nb、Nb-Ge、$BaPb_{1-x}Bi_xO_3YB_2Cu_3O_{7-8}$
热敏电阻	TaN、SiC
太阳电池	α-Si、α-$Si_{1-x}C_x$
	光学领域
光掩膜	（不透明）Cr、CrO_2 （半透明）Fe_2O_3 （直接曝光）Si-Ge系非晶物
光学器材用	TiO_2、SiO_2、Ta_2O_5
不反射，选择过涂层	In_2O_3、SnO_2、ITO、Ta_2O_5
选择吸收涂层	Pt-Al_2O_3/Al_2O_3、Al_2O_3/Pt-Al_2O_3/Al_2O_3
热反射涂层	（红外反射用）Au、Ag、Cu （不反射涂层）ITO、Bi_2O_3、TiO_2
光导波路	$LiNbO_3$、ZnO、Ta_2O_5、TiO_2 非晶质、氧族（硫族）元素化合物，各种玻璃
	机械和化学领域
润滑、耐磨损、耐腐蚀、耐热涂层	（润滑功能）：MoS_2、PbO、Au、Ag、Pb （耐磨损功能）：Cr、Pt、Ta、Ta_2O_5、SiC、Ti/TiN、TiC、Al_2O_3 （耐腐蚀功能）：Cr、Ta、Ta-W、SiC （耐热功能）：Al_2O_3、TiC、AlN、BeO
	装饰领域
涂复于塑料等材料上	Ag、Au、Al、TiN

光催化涂料是最为风行的无机涂料，其主要材料是粒径在7~200 nm的锐钛型二氧化钛，它具有杀菌、净化大气、去污染等功能。

将此材料添加无机聚合物可制成大气净化型光催化涂料、防污型光催化涂料等。这些涂料具有净化大气、去除有害物质以及自清洁作用。大气净化型光催化涂料的涂层具有多孔表面结构，故能有效除去空气中有害气体。表7.3-10显示了采用此涂层后去除大气中有害气体的效果。

表 7.3-10 采用大气净化型光催化涂料后的有害气体（NO_x 等）去除率变化情况

有害气体	初始浓度/10^{-6}	8 h后的浓度/10^{-6}	NO_x 去除率/%
NO	0.5	0.015	97
NO_2	0.08	0.026	68
NO_x	0.58	0.041	93
气流速率		0.2 m/s	
相对湿度		50%	
紫外线照射		0.5 mW/cm^2	

无机光催化涂料用途广泛，如用于内/外墙建筑、高速公路沿途壁面以去臭、净化大气、分解甲醛及氨等污染源和抗菌以及防止隧道内钠光灯污染和繁忙交通线路隔音等。

各种无机涂料基料性能比较请见表7.3-11。

表 7.3-11 一些无机涂料用基料性能比较

基料类型	耐热性	耐水性	耐化学药品性	刚性	粘附性
碱金属盐	○	×	□	×	□
胶体二氧化硅	○	□	○	□	△
硅酸烷酯	○	□	○	□	□
金属烷氧基化物	○	○	□	○	○

注：○—优；□—良；△—中；×—差。

(5) 金属磷酸盐及其涂料

用作涂料基料的磷酸盐一般为水溶性酸性磷酸盐，这是一种由磷酸二氢盐、磷酸倍半氢盐、磷酸一氢盐及它们的混合物，其化学式为 $M_mO_n \cdot xP_2O_5 \cdot yH_2O$，M为金属原子，$m$ 和 n 为整数，x、y 为正实数，金属原子与磷原子之比（M：P）通常在0.25~1范围内，属于水溶性酸性磷酸盐常用的有磷酸铝和磷酸镁之类，其中以酸性磷酸铝类较常用，它由氢氧化铝与磷酸反应而得，用作高度防火性材料基料。另一种磷酸盐为磷酸铝，由碱金属磷酸盐加到铝盐溶液或用磷酸对铝酸钠溶液进行处理得到，可用作防腐蚀材料。聚磷酸铝则可用作水玻璃的固化剂。水溶性金属磷酸盐由结晶状磷酸氢盐溶于水而得，也可采用上述磷酸与金属氢氧化物或其氧化物在水中反应来制取。

这些水溶性磷酸盐作基料的涂料常需高温烘烤，在加热过程中形成固体系结合磷酸盐涂层，如加入固化剂则可降低其成膜温度并提高涂层的耐水性。这类固化剂有：金属氧化物（如Mg、Ca、Al、Zn、Fe、Ti、Zr等的氧化物）或氢氧化物（如Fe、Ti、Zr等氢氧化物、复合氧化物（如天然铝尖晶石、锌尖晶石及各种氧化物经煅烧而制成之物）、金属盐（氨盐、I~IV族的金属或氨的卤化物、硫酸盐、有机酸盐（如醋酸锌之类、II族金属碳酸盐等）、硅酸盐化合物等，水溶性磷酸盐的酸性较强，会对金属产生腐蚀，故要用胺类、铬酸和铬酸盐、三氧化铬等缓蚀剂。

金属磷酸盐涂料可用于建筑装修，主要是用作防火、耐热耐高温涂料等方面，如我国第一个膨胀型钢结构防火涂料

采用的基料就是磷酸盐，这是因为它既具有基料所要求的黏结性，又能在膨胀型防火涂料体系中起着发泡和催化剂的作用，其配方如下。

表 7.3-12 E_{60-1}膨胀型无机防火涂料配方

原材料	质量份
磷酸盐基料（由氢氧化铝、磷酸和水反应制得）	40
复合阻燃剂①	25
氧化铝（工业品，$Al_2O_3>64\%$）	5
二氧化钛（R101）	4
脲醛树脂（工业品）	5
尿素（工业品）	6
增塑剂（工业品）	5
水（自来水）	10

① 涉及的复合阻燃剂可选用以下三种组合中任一种：
a. 三氯乙基磷酸酯 5，三聚氰胺 8，滑石粉 10；
b. 三聚氰胺 8，滑石粉 10；
c. 四溴双酚 5，三聚氰胺 8，三氧化二锑 10。

金属磷酸盐涂料另一个擅长之处就是用作无机耐热涂料，这种涂料由磷酸盐水溶液、固化剂（或反应性颜料）以及耐热颜料（例如金属铝粉）等所组成。

近来，已开发出一些优质的耐热涂料体系，它是集耐热、防腐蚀、导电于一体的磷酸盐铝粉涂料，其以 H_3PO_4、$Al(OH)_3$、MgO 粉末为原料，生成的磷酸二氢铝和磷酸二氢镁水溶液与反应性颜料、CrO_3、铝粉、蒸馏水等混合、研磨而成，用于保护高压静电除尘器阳极板的设备上，有很好的效果；在磷酸中加入氧化锌和氟硅化合物、硼酸制备的复合固化剂，及磷酸盐在氧化铝、二氧化硅存在下，经 120～250℃脱水处理，可制成干粉型磷酸盐涂料，这对储存、运输及施工提供了很多方便。

磷酸盐耐热涂料广泛用于高温设施如化工厂、焦化厂、煤气厂等的钢铁烟囱、高石油裂解装置、高温炉及高温反应设备等外装饰保护，使金属在高温热氧化条件下保持其长期使用的效果。

磷酸盐作耐磨涂料是以石墨、氟化石墨和氮化硼为耐磨填料，水为稀释剂，所组成的涂层适用于高温下工作，它不仅具有较好的摩擦学性能，且具有很好的储存稳定性。

例如，江苏省杨州市金陵特种涂料厂以无机磷酸盐为基料，辅以其他材料制成甲组分溶液，而以锌粉为乙组分，使用时将二组分混合，加适量稀释剂制成无机磷酸盐富锌涂料，常温固化，有优异的防腐蚀性，据称它对钢铁表面的预处理要求比无机富锌和环氧富锌低，可用于所有钢铁制品表面的防腐蚀，该涂料仅含少量醇类，它集物理屏蔽、阴极保护和化学缓蚀三大功能于一体。

(6) 硅氮烷聚合物及其涂料

它系硅和氮元素为主链的无机化合物，或称全氢化聚硅氮烷，结构见图 7.3-2。

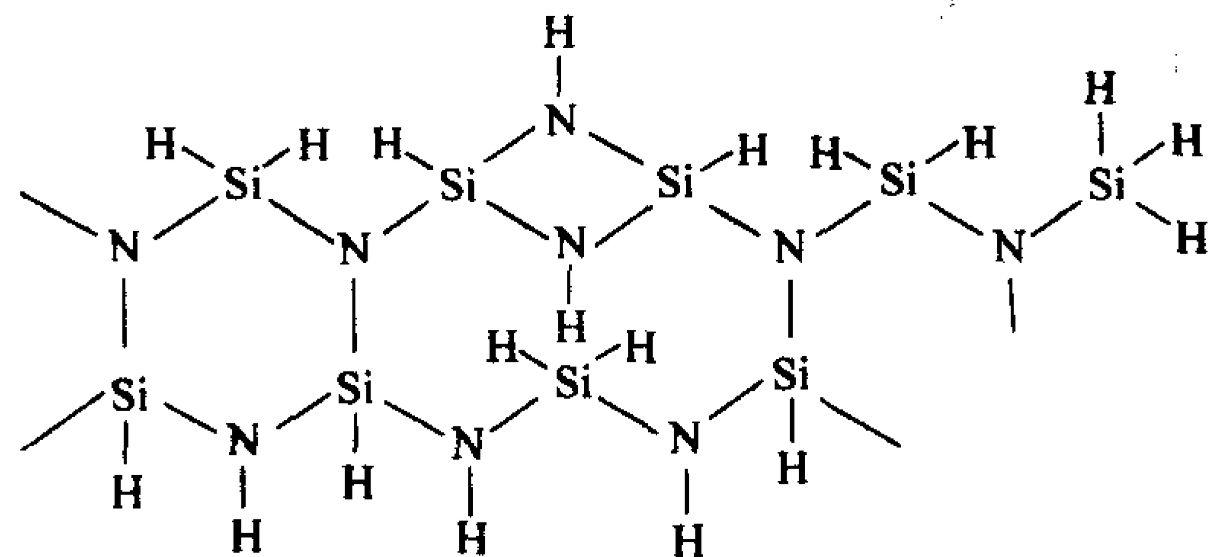


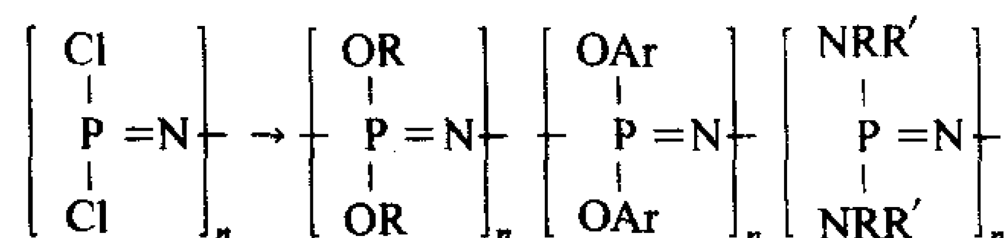
图 7.3-2 硅氮烷聚合物

该无机化合物在分子量 M_n 为 500～2 100 时，可溶于芳香族溶剂中，在惰性气体中于 200～800℃下固化，形成的涂层膜厚 0.4～4 μm，透明致密，为无定形的高纯度氮化硅涂层，在空气中形成 3～12 μm 的氮化硅涂层，此涂层以高强度、高弹性为特征，如与 SiC、MgO 等陶瓷粉末共使用时，可得到 10～100 μm 厚的耐热性（1 000℃）、耐冲击性的涂层，用于玻璃表面防玻璃损伤以增强玻璃的强度，还可以用作电子材料用绝缘耐热性涂料和半导体层间绝缘涂层等。

硅氮烷聚合物由氯硅烷类与氨或胺类进行脱氯化氢并经缩合而成。

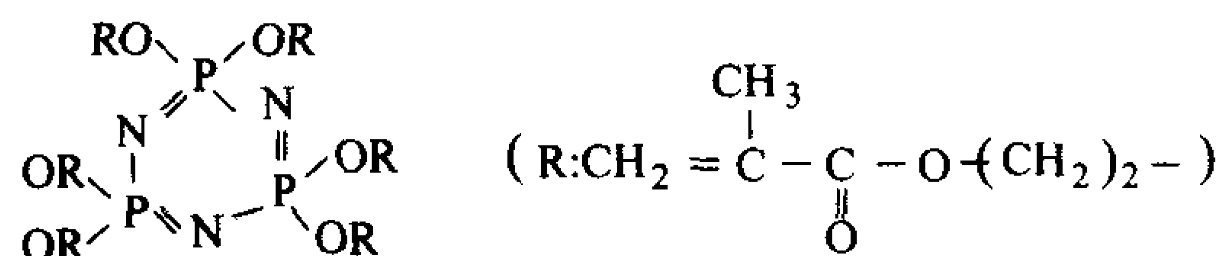
(7) 膦嗪聚合物及其涂料

系磷和氮为主链的弹性链状聚合物之氯化磷氮衍生物，结构如下：



式中 R、R′分别为烷基，Ar 为芳基。

实际使用的是 $n=3$ 的衍生物，即六烷氧基环三膦嗪，此可用作为硬涂层：



它在酮类、芳香族溶剂里可溶，于 120℃/（1～2 h）加热固化；用紫外线固化则采用 120 W/cm 汞灯，约数十秒；电子束固化仅数秒。涂层厚 20 μm，透明且具有高硬度(9H)，且耐磨损性、柔韧性、附着力、耐热性、耐污染性和耐化学药品性均优异。

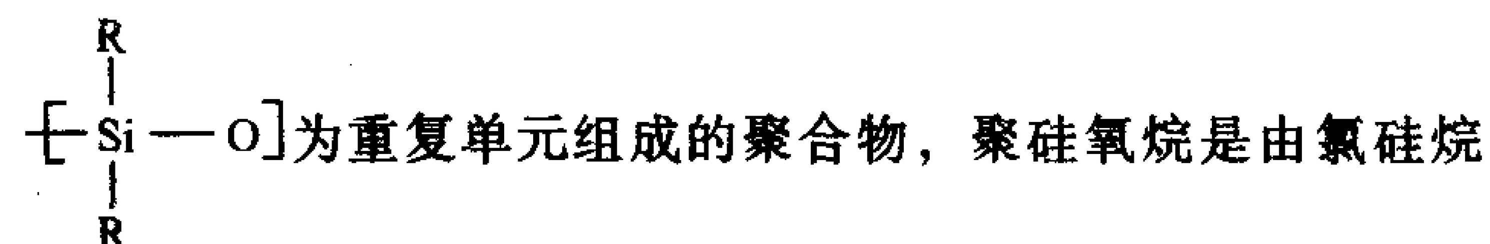
膦嗪聚合物由聚二氯膦嗪通过置换反应获得的。

1.2 有机-无机复合树脂及其涂料

包括有机改性的无机类或称半无机系，如有机硅涂料及有机硅树脂，归入无机系统的原因是这些涂料所用基料分子中主链属于无机类，仅在侧面链上接有有机基类。

(1) 有机改性无机树脂及其涂料

1) 有机硅（聚硅氧烷）树脂及其涂料　基料是以



为重复单元组成的聚合物，聚硅氧烷是由氯硅烷与水反应形成硅醇，循此就缩合成硅氧烷。

工业上普遍采用有机氯硅烷水介法制备有机硅，即有机氯硅烷单体经水介、浓缩及聚合的方法，其生产工艺流程可见图 7.3-3。

工业上采用的氯硅烷单体有以下几类：

Me_{3SiCl} 三甲基氯硅烷、Ph_{2SiCl_2} 二苯基二氯硅烷、$PhSi(Me)C_{12}$苯基甲基二氯硅烷、$Me_{2SiC_{12}}$ 二甲基二氯硅烷、$PhSiCl_3$ 苯基三氯硅烷、$MeSiCl_3$ 甲基三氯硅烷。

制备有机硅树脂，较多采用二种或二种以上的单体进行水解，水解时所采用的操作方法对形成 Si－O－Si键的分子结构和大小有着决定性作用。氯硅烷单体水解后生成的硅醇，除继续缩聚成线型或分枝结构的低聚物外，组分中有些单体生成的硅醇，在缩聚过程中分子本身也可自行缩聚成环体。水解后的硅醇液用水洗至中性，然后在减压下进行脱水，蒸出一部分溶剂至固体含量为 50%～60%为止，为减少硅醇进一步缩合，真空度越大越好，蒸溶剂的温度应不超过 90℃，浓缩后的硅醇液多为低分子的共缩聚体及环体，羟基含量高，分子量低，物理力学性能差，储存稳定性不好，故使用性能差，因此要用催化剂进行缩聚和聚合，催化剂既能使硅醇间羟基脱水缩聚，又能使低分子环体开环，在分子中重排聚合来提高分子量，使分子量及结构均匀化，即将各分

子的 Si — O — Si 键打成碎片，再形成高分子聚合物。

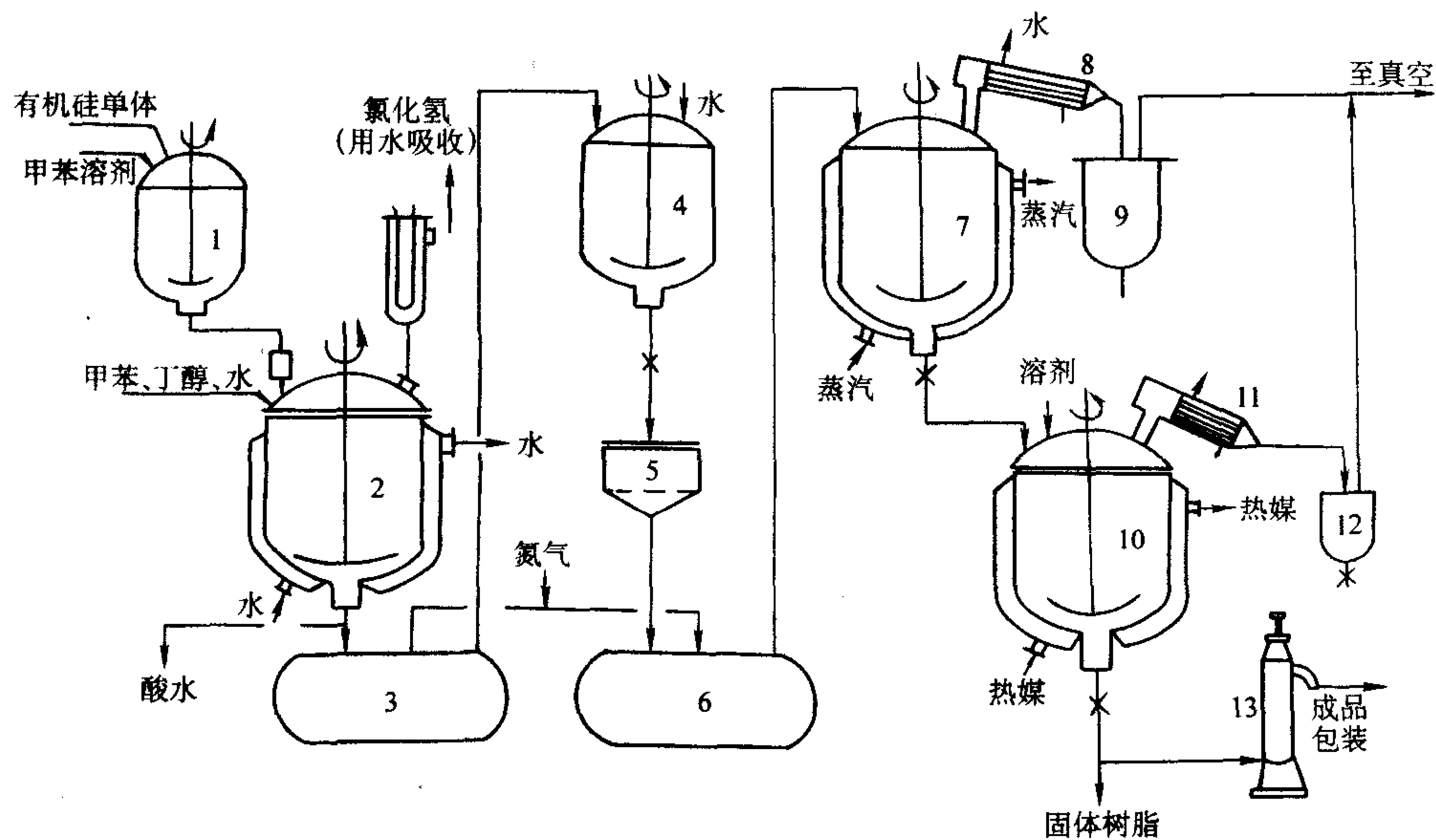


图 7.3-3　水解法制有机硅树脂的工艺流程

1—混合釜；2—水解釜；3、6—中间储槽；4—水洗釜；5—过滤器；7—浓缩釜；8、11—冷凝器；9、12—溶剂储槽；10—缩聚釜；13—高速离心机

在制备涂料用有机硅树脂时，一般采用碱金属的氢氧化物或金属羧酸盐作催化剂。

大多数有机硅树脂是甲基和苯基取代单体的共聚物，有时还包括其他烷基共聚单体。表 7.3-13 总结了高甲基含量和高苯基含量对有机硅树脂性能的影响。

表 7.3-13　高甲基或高苯基含量对有机硅树脂影响

高甲基含量	高苯基含量
固化时有较低的质量损耗	固化时有较大质量损耗
较快固化速度	较长储存稳定性
较高对紫外线的稳定性	较高热稳定性
较低温度柔韧性	较大耐氧化性

有机硅热分解时，最终产品为二氧化硅，它能起耐温涂料基料的作用。如拼用铝粉的有机硅烟囱漆可在高于 500℃ 下经年使用。在高温下，有机取代基烧尽，剩下的铝颜料和硅酸铝留在二氧化硅基体涂层中继续进行保护。

用甲基有机硅树脂的涂料低温柔韧性优于苯基有机硅和大多数其他有机涂料，它们还兼有对水排斥力及对水蒸气可渗透的功能。

有机硅涂料具有优良的耐热性、电绝缘性、耐高低温、耐电晕、耐湿并抗水、抗臭氧、紫外线和大气的稳定性和对一般化学药品抗性良好，多用于耐热涂料、电绝缘涂料、耐候涂料方面，还可作脱膜涂料、防黏涂料和塑料保护涂料等。表 7.3-14 介绍了有机硅耐热料涂料配方。

表 7.3-14　有机硅耐热涂料配方

颜色 组分	白	黑	红	黄	蓝	绿	铁红	锌铬黄 底漆
有机硅树脂液(W30－2，5%)	100	100	100	100	100	100	100	100
锐钛型二氧化钛	20	—	—	—	—	—	—	—
炭黑	—	2.5	—	—	—	—	—	—
镉红	—	—	15	—	—	—	—	—
镉黄	—	—	—	15	—	—	—	—
群青	—	—	—	—	15	—	—	—
三氧化二铬	—	—	—	—	—	15	—	—
氧化铁红	—	—	—	—	—	—	15	—
锌铬黄	—	—	—	—	—	—	—	15
滑石粉	—	—	—	—	—	—	—	10
固化条件	200℃，3 h 或 250℃，2 h							150℃，1～2 h
用途	耐热性装饰面漆							增加有机硅面漆附着力用底漆

有机硅涂料一般耐热温度为 180～250℃，有机硅锌粉涂料耐热温度为 400℃，有机硅铝粉涂料为 500℃，而有机硅陶瓷涂料在 700℃以上。一种有规二元梯型结构的苯基倍半硅氧烷类能耐更高的温度，它是由三乙氧基苯基硅烷在 KOH 作用下水介而产生的。

这种聚合物在相对分子质量为 400～1 000 时可溶于溶剂中，能形成无色透明的涂层，其加工性良好，耐热性为 500～800℃。

有机硅树脂还可用来改性其他有机树脂，如有机硅改性醇酸树脂，由此制成的涂料耐候性比未改性的醇酸树脂涂料耐候性高 50%以上，保光性、保色性增加 2 倍，且常温气干，适用于做重防腐蚀涂料，用于永久性钢铁构筑物及设备上，如高压输出线路铁塔、铁路桥梁、货车、石油钻探设备、动力站、农业机械、钢制石油储罐等装饰保护及船舶水上建筑的涂装。据美国海军报道，使用此涂料 10 年后涂层

仍完整良好。有机硅改性聚酯树脂涂料为烘干型涂料，用于金属板材、建筑预涂装金属板及铝质屋面板等的装饰保护（卷材涂料），具有优异的耐候性、保光性、保色性、不易褪色和粉化，涂层坚韧、耐磨损、耐候性优良，户外使用 7 年涂层仍完好，其耐候性仅比价格昂贵的氟树脂涂料稍低，在性价比上值得选用。有机硅改性为烯酸树脂涂料也具有有机硅改性聚酯树脂涂料相似的性能，它有两种类型，一为烘烤型，用于金属板材预涂装（卷材涂料），另一种是常温自干型，用于建筑外墙及船舶上层建筑等露天设施上。有机硅改性环氧树脂耐热防腐蚀涂料，常温干燥，可长期在 150℃ 使用，短期可达 180～200℃，耐潮湿、耐水、耐油及耐盐雾。有机硅改性聚酯和丙烯树脂应含有 30% 的有机硅，否则户外耐久性改善不显。

水性常温固化有机硅改性丙烯酸乳液（俗称硅丙乳液）有二种制备方法；一种方法是以氧化还原体系作为引发剂，在低温下制备聚硅氧烷改性丙烯酸酯共聚物乳液，此乳液性能要优于纯丙烯酸酯乳液，基本配方见表 7.3-15。

表 7.3-15　硅丙乳液的基本配方

原材料	质量份
聚硅氧烷	8.0～12.0
甲基丙烯酸甲酯	16.0～25.0
丙烯酸丁酯	16.0～25.0
去离子水	50.0～60.0
乳化剂（十二烷基苯磺酸钠）	1.0～3.0
氧化还原剂	0.2～0.4
交联剂	适量

另一种方法采用简单的试验合成工艺，将有机硅通过化学键导入丙烯酸酯聚合物的主链上以制备成有机硅改性的丙烯酸酯乳液，基本配方如表 7.3-16 所示。

表 7.3-16　有机硅改性丙烯酸乳液配方

原材料	质量份
甲基丙烯酸甲酯（MMA）	25.00
丙烯酸丁酯（BA）	0.05
甲基丙烯酸（MA）	17.50
有机硅单体 1	3.09
保护胶体（PM）	1.03
过硫酸铵［$(NH_4)_2S_2O_8$］	0.47
有机硅单体 2	0.20
乳化剂（OM－1）	0.08
乳化剂（OM－2）	3.10
去离子水	50.00

其制备工艺流程图如下：

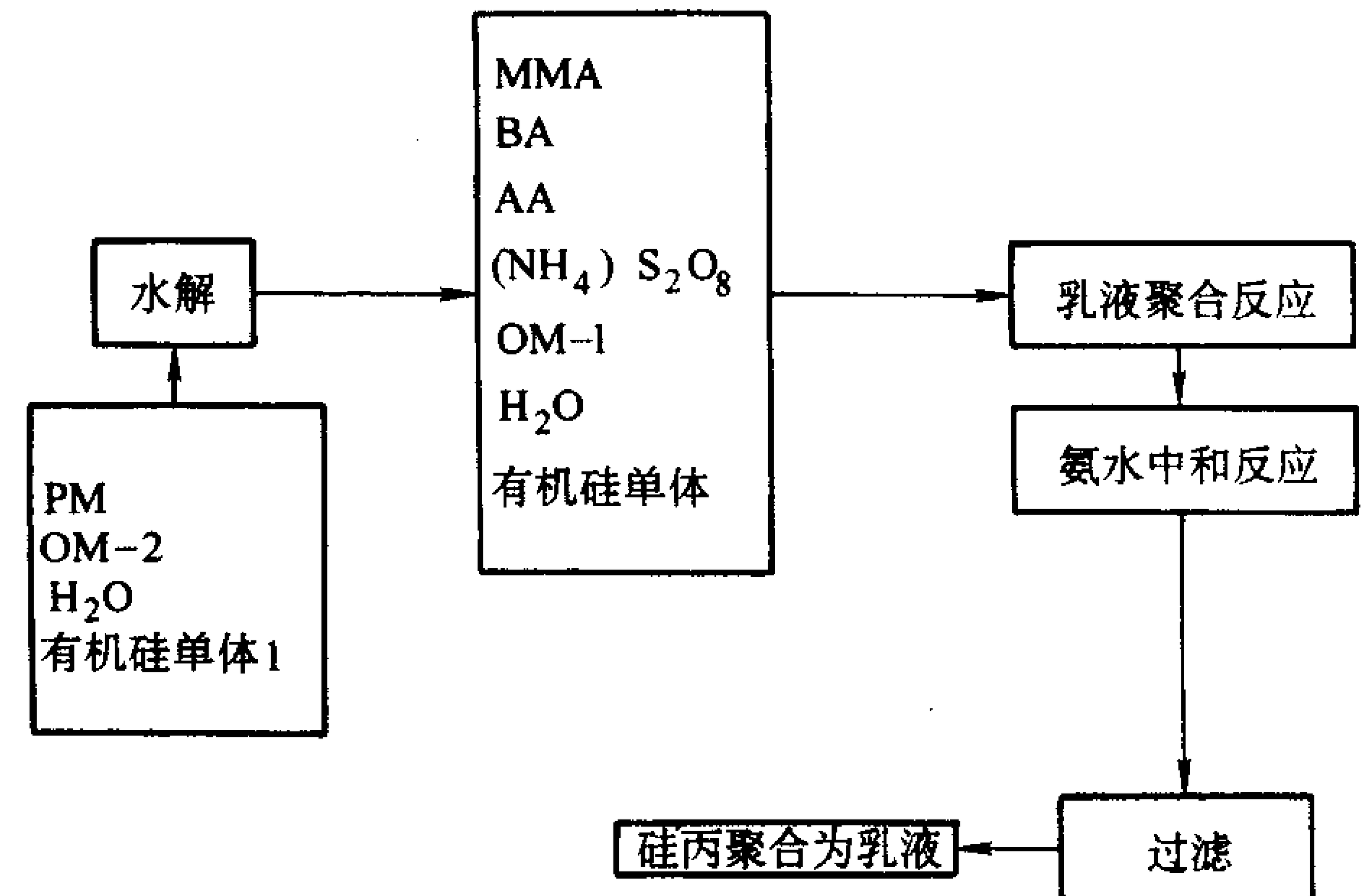
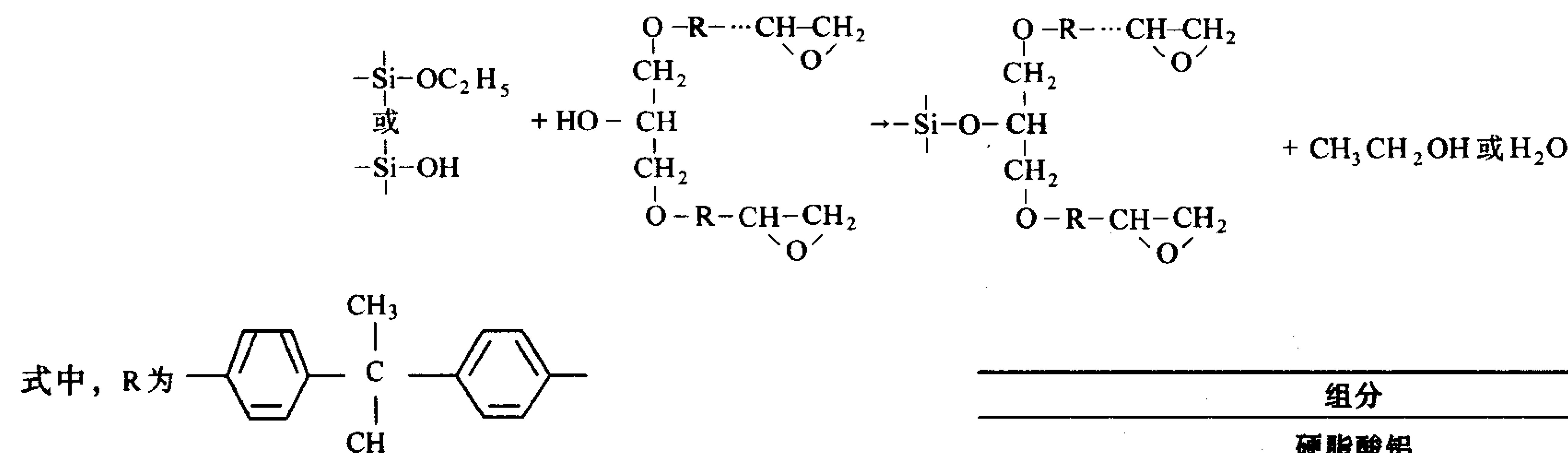


图 7.3-4　硅丙乳液合成工艺流程图

硅丙乳液具有良好的保光性、保色性、耐水性和耐候性，是一种有开发前景的高档建筑涂料用基料。

有机硅树脂改性的环氧树脂是通过硅中间体环氧树脂中的羟基反应制得的：



用中等分子量环氧树脂如 E-35、E-20 和 E12。反应生成环氧有机硅共聚物，在共聚物中保留了环氧基，因此可使用使环氧树脂的固化剂，如二亚乙基三胺、乙二胺、聚酰胺等来固化。利用上述的硅中间物可制备三种类型的环氧有机硅树脂，即①含乙氧基硅中间物、②含乙氧基和羟基硅中间物、③含羟基硅中间物分别与环氧（如 E20）制成环氧有机硅树脂。表 7.3-17 介绍了有机硅环氧铝粉腐蚀涂料的配方。

表 7.3-17　有机硅-环氧铝粉防腐蚀涂料配方

组分	质量份
有机硅环氧树脂	60
铝粉	20
铬酸铅	0.1
聚四氟乙烯粉末	5

续表 7.3-17

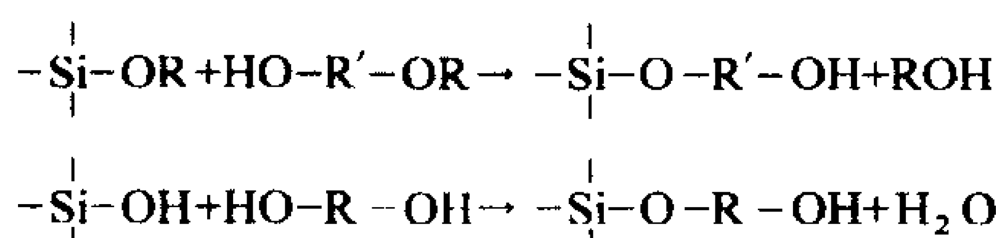
组分	质量份
硬脂酸铝	0.2
二甲苯	14.7

注：表中所述的有机硅环氧树脂由双酚 A 液体环氧树脂（30 份）硅氧烷二甲苯溶液（70%，25 份）和对甲苯磺酸（0.5 份）混合后反应 2 h 后所制成。

此涂料有优异的耐冲击性和防腐蚀性能，可用于金属与塑料表面防护。

有机硅还可对聚氨酯进行改性，但一般含有烷氧基或羟基的硅中间体难以与聚氨酯的原材料异氰酸酯进行反应，要通过含碳羟基（－Si－O－R－OH）的有机硅组分与异氰酸酯进行反应，这要求双组分类型，其反应如下。

① 硅中间体与多元醇反应生成含 —C—OH 的有机硅组成）



② 含 C－OH 的有机硅组分与异氰酸酯组分反应形成有机硅聚氨酯树脂。聚氨酯引入有机硅中不仅可明显提高有机硅的附着力、耐油性及耐化学药品性，而且还能在常温下干燥。

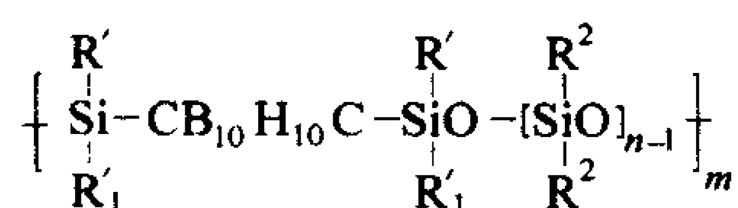
最近，矶田裕一将几种反应性有机硅用于聚氨酯涂料的改性，则能使聚氨酯涂料增加不少功能，如增滑、表面拨水性、高耐磨耗性等，此反应性有机硅为端基一端或二端带有低级烷基羟基、烯基、酮基、氨基的化合物，而与硅相连的是—C_3H_6O—基团，其结构及赋予聚氨酯涂料的功能可见表7.3-18。

表 7.3-18 新反应性有机硅的结构及所赋予的功能

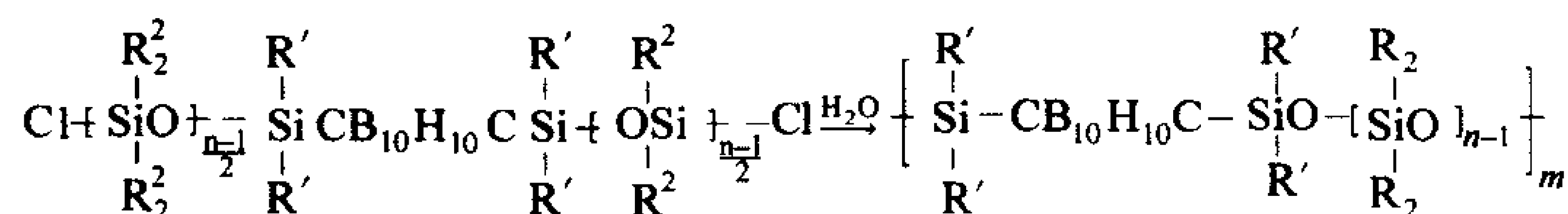
端基类型	结构式	平均分子量①	功能及用途
一端带功能性赋予基团	$R-Si(CH_3)_2-[O-Si(CH_3)_2]_n-O-Si(CH_3)_2-C_3H_6OC_2H_4OH$	100 1 000 5 000	防冰冻涂料、射线固化聚酯涂料和防污涂料等
	$R-Si(CH_3)_2-[O-Si(CH_3)_2]_n-O-Si(CH_3)_2-C_3H_6O-C(CH_2OH)_2-CH_2CH_3$	1 000 5 000 15 000	拨水性及拨水涂料、防污涂料、热转移涂层等
	$R-Si(CH_3)_2-[O-Si(CH_3)_2]_n-O-Si(CH_3)_2-C_3H_6O-C(=O)-C(CH_3)=CH_2$	1 000 5 000 10 000	拨水性及拨水加工用涂料、防污涂料、水性树脂乳液等
二端均带功能性赋予基团	$H_2NC_3H_6-Si(CH_3)_2-[O-Si(CH_3)_2]_n-O-Si(CH_3)_2-C_3H_6NH_2$	1 000 5 000 10 000	聚氨酯树脂绝缘清漆等
	$HOC_2H_5OC_3H_6-Si(CH_3)_2-[O-Si(CH_3)_2]_n-O-Si(CH_3)_2-C_3H_6OC_2H_4OH$	1 000 5 000 10 000	导电涂层、医疗防污涂料和密封剂等

① 分子量仅作参考而不作为规范值。

2) 聚（碳硼烷-硅氧烷）树脂及其涂料。聚（碳硼烷-硅氧烷）具有如下的线型结构：

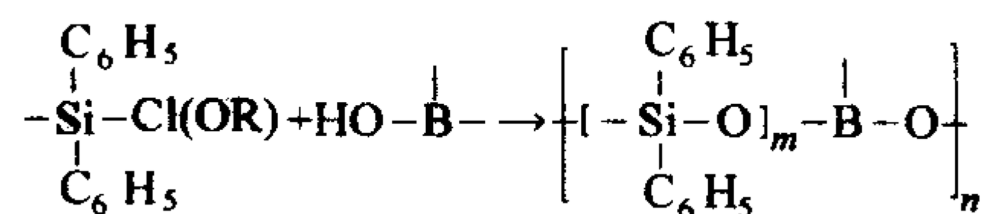


其中 R′ 和 R^2 可能是烷基、氟代烷基或芳基，主链含有碳硼烷多面体，多面体碳硼烷 $C_2B_{10}H_{10}$ 是制备聚碳硼烷-硅氧烷最普通使用的材料，也可使用闭合型的 $C_2B_5H_7$ 和 $C_2B_{10}H_{12}$，其主要特色是高阻燃性、高热稳定性和氧化稳定性。由含有端 Si－Cl 键的硼烷-硅氧烷单体经水解-缩合而成：



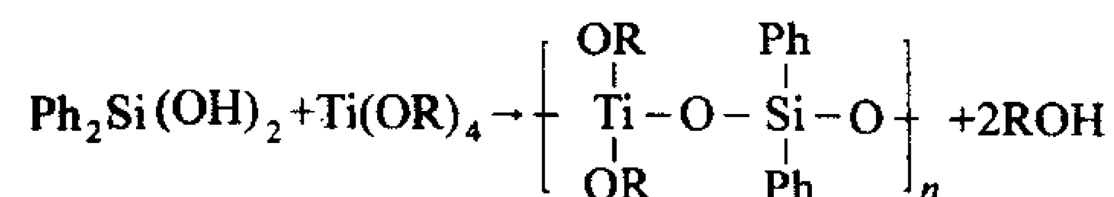
也有将二卤硅烷与含有硼烷的二羟基硅烷反应而制成聚（碳硼烷-硅氧烷）的技术路线。聚（碳硼烷-硅氧烷）的热稳定性极其出色，只是在加热至 400℃以上它才能在惰性大气中发生快速质量损耗，其苯基取代的聚合物稳定性更高。它可用于操作温度在 300℃以上的漆包线漆中。

① 硼基二苯基硅氧烷聚合物及其涂料 在硅氧烷链上导入偏阳性的元素硼，产生高耐热性的甲硼化硅氧烷聚合物。

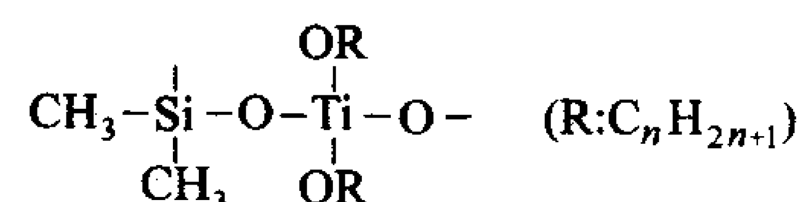


该聚合物形成的涂层柔韧性、耐热性、电绝缘性能均优良，其瞬时使用温度为 1 000℃，长期使用为 450℃，涂料于 150℃，20 min 固化，得到膜厚为 50 μm 的涂层。

② 聚（钛硅氧烷）树脂及其涂料 聚（钛硅氧烷）是由二氯硅烷与烷氧基钛共水解而得，系一种由—Si（R）$_2$O—与—Ti（R）$_2$O—单元无规结合的聚合物，如将二苯基硅烷二醇与烷氧基钛反应，所得聚合物不透紫外线，用于硬涂料和冷冻涂料中。



由硼基二苯基硅氧烷聚合物和聚二甲基硅烷、四烷氧基钛反应所得物，其聚合物基本结构如下：



其相对分子质量为 500～1000 时，系融点为 200℃的热塑性聚合物，易溶于有机溶剂，此聚合物制成的涂料可在室温～250℃固化，在 200～700℃温度下，有机成分慢慢脱落

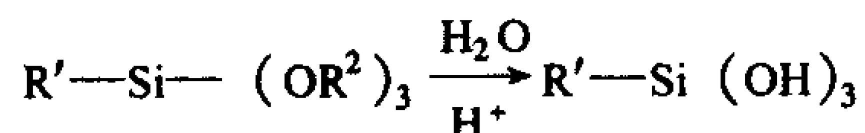
而成为有陶瓷特征的涂层，具有柔韧性、耐酸性、耐化学药品性、耐溶剂性、耐水性、电绝缘性以及耐热性，可在1 000℃下长时间使用，瞬时使用温度为1400℃，其涂层厚度为20～50 μm，用于燃烧器、车辆的排气管、建材及电子材料等方面。

(2) 有机-无机复合涂料及所用基料

前面所述的溶胶-凝胶制造的有机-无机复合涂料真正能付诸实用的屈指可数。美国涂料专家Satas在“Coatings Technology Handbook”一书中也称，采用溶胶-凝胶工艺制得的产品商品化为数甚少。但制成的有机-无机复合树脂及其涂料的出色性能还是令人惊愕不已，这类树脂及其涂料是无机涂料的重要发展方向之一，也是涂料工业的重要发展方向之一，以下就其可望实用化的树脂及涂料作一略述。

1) 二氧化硅-有机复合聚合物及其涂料　其聚合物的主链系由二氧化硅和有机聚合物加以混杂所形成的接枝型聚合物，它成膜所形成的涂层具有装饰性（透明性、高硬度）、保护性（防腐蚀性、耐划伤性、耐污染性）、功能性（亲水性、疏水性、润滑性）等特征。其制造方法有4种：①二氧化硅、有机聚合物、偶联剂的混合物在催化剂作用下进行加热来制取；②预先在有机聚合物主链上加入偶联剂共聚，使侧链上烷氧基硅烷与二氧化硅进行反应；③将含有不饱和基的有机单体及偶联剂与二氧化硅混合物在聚合引发催化剂存在下进行聚合④在①至③的反应中预先将偶联剂水解，此聚合物反应机理如下。

a. 硅偶联剂的水解反应



$$R'—Si—(OR^2)_3 \xrightarrow[H^+]{H_2O} R'—Si(OH)_3$$

b. 二氧化硅、有机聚合物和水解偶联剂分子间的结合反应，可见图7.3-5。

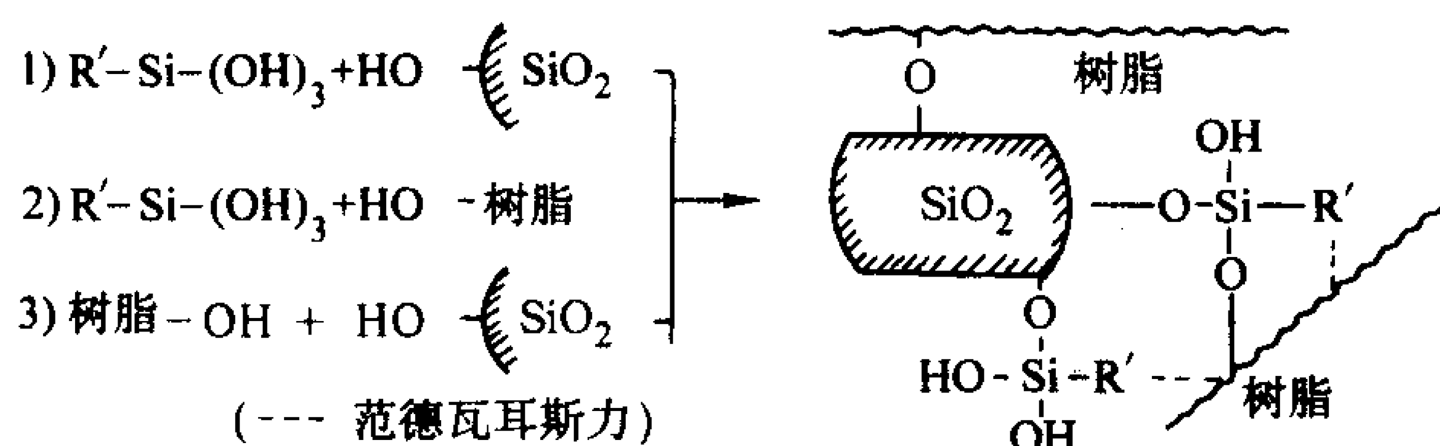


图7.3-5　二氧化硅、有机聚合物和水解偶联剂分子间的结合反应

这种聚合物形成的涂层透明，耐水性、耐化学药品性好、抗张力及弹性率高，由于涂层表面上二氧化硅定向排列而具有高表面能，对金属、陶瓷等极性表面底材附着力良好，能赋予底材高硬度、透明性、耐划伤性、耐热性、耐污染性、高耐候性、亲水性和防腐蚀性等。其原料可采用水分散型的胶体二氧化硅和溶剂型四烷氧基硅烷水解而产生的二氧化硅。

水性胶体二氧化硅系复合聚合物有三条合成途径：一是由水性二氧化硅、硅偶联剂、有机聚合物来合成；二是由水性二氧化硅、硅偶联剂、有机单体来合成；三是由水性二氧化硅、含有烷氧基硅烷基的有机聚合物来合成。现以第一种方法为例：原料是氨稳定化的胶体二氧化硅（粒径为13 nm，比表面积为210 m²/g，pH为9）、γ-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷（MPTMS，硅偶联剂）、交联型丙烯酸共聚物[（ACP），甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯-丙烯酸异丁酯-*N*-羟甲基丙烯酰胺-甲基丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸乙酯-甲基丙烯酸羟乙酯-丙烯酸]，将先合成的ACP用二乙醇胺中和，将溶液调节至pH为9，加入规定比例的二氧化硅、MPTMS于溶液内混合，通以氮气，在85℃下回流，经2 h得到呈无色透明的复合聚合物，其反应如图7.3-6所示。

据报道，江阴市涂料研究所开发的胶体二氧化硅-改性苯乙烯-丙烯酸酯水性有机-无机复合涂料，耐水、耐碱、耐擦洗性和耐沾污性能优异，用于水泥砂浆、混凝土等硅酸盐基材上，也可用于外墙罩面。

含有氧化铝的多有机基硅氧烷聚合物系由甲基三甲氧基硅烷与氧化铝溶胶的混合物在三联-(乙酰丙酮合乙基)铝催化剂存在下进行水解缩聚而得，拼用二氧化硅溶胶可使涂层厚度达30 μm，而采用上述铝螯合物催化剂可调节稳定性，由此而制成的涂料具有长期储存稳定性，此涂料耐热、耐候和耐污染性佳，如作为单组分涂料可在200℃固化，其耐候性优异，用作预涂住宅外装饰用涂料。

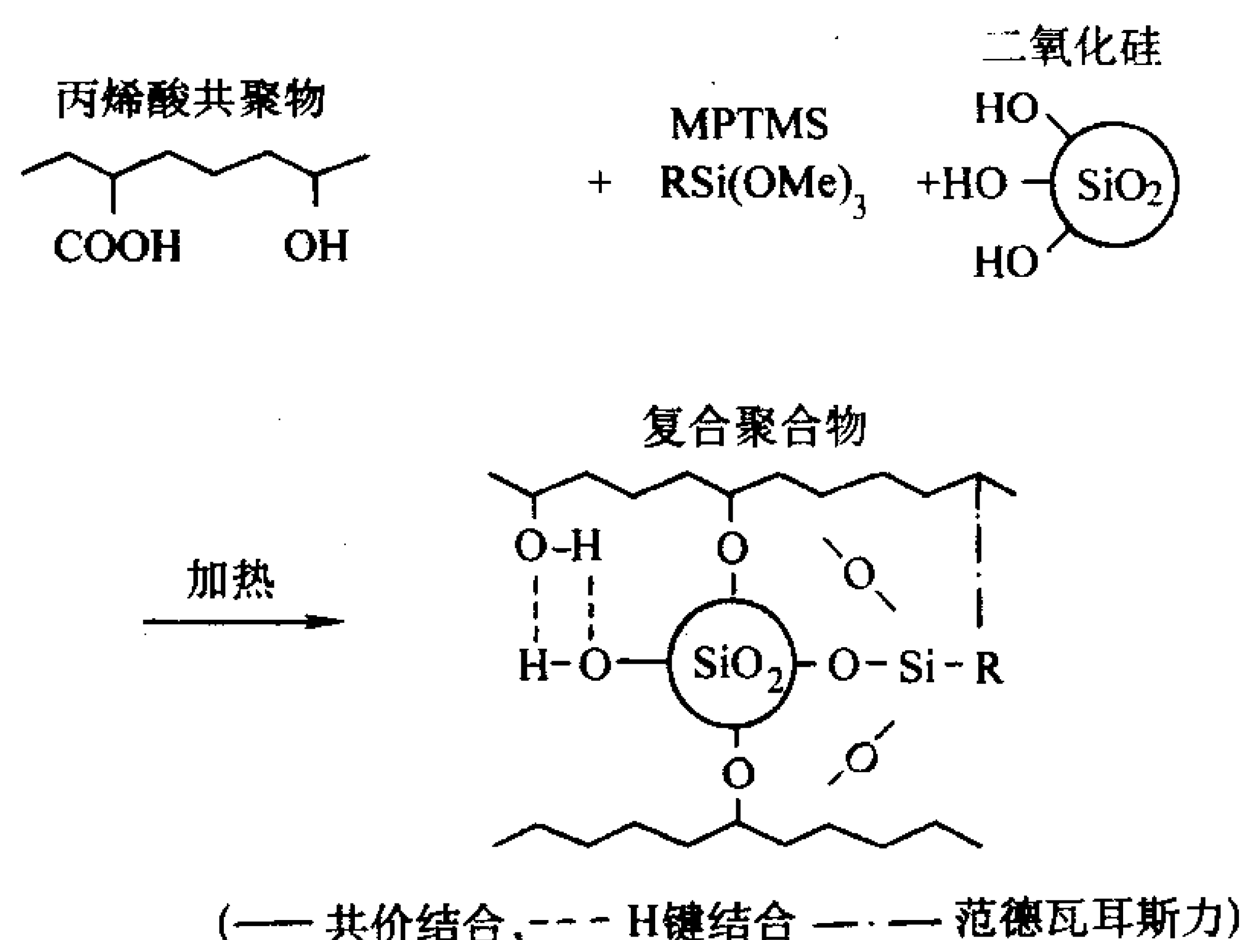


图7.3-6　水性胶体二氧化硅系聚合物反应

溶剂型二氧化硅有机-无机复合聚合物作涂料的用途包括：高硬度（9 H）涂料，耐擦伤性、耐污染性、金属表面处理用涂料等，均常温固化。如Bierwagen称未来航空涂料体系中有溶胶-凝胶（包括氧化锆）涂料作底漆而不用含铬处理层，它能直接与有机涂层中的环氧基团缔合形成紧密的保护层。采用二氧化硅-丙烯酸有机-无机复合聚合物树脂加到一般汽车罩光清漆中能显著提高清漆的抗划伤性和耐酸雨性。

汽车车体防腐蚀钢板的发展方向之一，是向薄膜型有机无机复合涂层钢板发展，采用低温固化，即在冷轧钢板材上镀以20～30 g/m²的Zn－Ni层，然后涂上铬酸盐，最终再涂上二氧化硅有机-无机复合树脂，后面二种涂层共1 μm厚。而一般涂层涂层要5～7 μm，这种二氧化硅有机-无机复合树脂（环氧树脂）体系的加工性、焊接性、耐腐蚀性等性能均要胜过高温固化的环氧锌粉体系。

2) 水性有机-无机复合聚合物及其涂料　由于环境要求日益严峻，涂料向水性化发展十分紧迫，目前在水性化有机-无机复合聚合物及其涂料的品种有：单组分自交联型硅醇基丙烯酸胶体分散聚合物及其涂料和双组分的水性有机硅丙烯酸乳液聚合物及其涂料。

3) 其他有机-无机复合聚合物及其涂料　含有叔胺基的丙烯酸聚合物——环氧烷氧基硅烷基化合物的聚合物，系含有胺基的丙烯酸聚合物与作为固化剂的环氧烷氧基硅烷基化合物之双组分潮气固化型树脂，即将丙烯酸聚合物中的叔胺与固化剂中的环氧基进行加成反应，以及固化剂中的烷氧基水解在分子间产生硅氧烷相互结合固化，所制成的涂料可根据丙烯酸树脂、固化剂的种类来调节硬度，这种涂料分装时对潮气稳定，可在常温至150℃固化，具有良好的耐候性以及对各种底材（有机、无机及金属各类底材）的良好附着力，可用于建筑外装饰、金属、陶瓷、车辆和木器等方面。

环氧、硅醇固化聚合物也是一种有机-无机复合型树脂，由含脂环族环氧乙烷基、硅醇基（γ-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷及梯型有机硅低聚体）和羟基的三官能丙烯酸聚合物，与基于涂料稳定性考虑时采用能发挥催化剂功能的三联（乙酰丙酮合乙基）铝来固化，其交联反应复杂，既有环氧乙烷基的离子聚合、环氧乙烷基与羟基、硅醇基的加成反

应，又有硅醇自身以及与羟基的缩合反应，此类型的涂料在常温至250℃范围内固化，涂层具有卓越的耐候性、耐酸雨性和耐污染性，因此作汽车面漆、建筑外装饰涂料、塑料涂料、预涂钢板用涂料等极具实际效果。

制造有机-无机复合聚合物的方法除溶胶-凝胶方法之外，目前还有原子转移游离基聚合、乳液聚合和自组合纳米相粒子工艺等多种合成方法。

最新的研究成果表明，有机-无机复合涂料还用于生物活性涂料和不粘涂料等方面，其应用前景广阔。

2 纳米组成涂料或纳米结构涂料

纳米组成涂料或纳米结构涂料，顾名思义，系含有纳米材料或纳米结构的涂料，而这些纳米材料或纳米结构必须在涂料里保持稳定，且这些纳米材料或纳米结构物多为无机物质，在所形成的涂料中，它们多结合进基料中，成为成膜物质的一部分或全部，因此它们的存在就决定了涂料的性能。这些纳米材料的主要制备方法中，除采用直接原子级处理法(direct atommanipulation）之外。还有以下六6种制备方法：

1）等离子电弧法，伴随电弧产生的极高温度或等离子体用来有效地将原料的原子种类分离开来，后者迅速在此等离子体外重新结合而形成纳米尺寸的粒子。

2）化学气相沉积法，将原料气在工作室中进行反应，所得到的物质就被吸引到一底材上，此反应产品不仅在组成上，而且在其如何沉积方面均可加以控制，底材有效地提供了一块模板，由此所沉积的涂层就能以良好控制的方式生长。

3）电解沉淀法，其工艺过程与化学气相沉积法相似，但此可控涂层通过施加电场从溶液里沉淀出来。

4）溶胶-凝胶合成法，采用化学方法直接产生混合的化合物并水解成凝胶，这种凝胶可在任何表面上沉积，并以良好控制和厚度成形，随之加热时，它们分解就留下一薄层所需涂层，这种技术极适宜于涂装大面积表面而又具有十分明确的纳米级化合物。

5）球磨法，采用高度冲击性碰撞使粗结晶材料碎成纳米结晶结构而无化学变化产生。

6）使用自然界纳米粒子　纳米材料用在涂料上的基本目的是，在简单相的涂料里产生纳米组成（如无机纳米粒子在有机涂料中）或纳米结构，已知纳米材料的粒径范围在几纳米到100 nm之间，这样的纳米材料在涂料中有相当多数量的界面；如在一粒子荷载量为30%体积分数的涂料里，其界面层厚度如为10 nm时，当材料粒径为300 nm时，其界面材料体积分数为0.03，但如果粒径降低，如为150 nm时，则为0.06，当粒径为50 nm时，则高达0.22。纳米材料的这种特性势必会影响涂料的整体性能。

纳米材料另一特点是其光学清晰度，光学清晰度是许多类型涂料的主要性能，如汽车清漆层、地板耐磨层及光学透镜涂料等。一般在涂料里加入无机粒子会产生光散射，从而导致涂层清晰度降低或消除，但纳米材料却不然，因其与可见光波长（400~800 nm）相比还是小，这样就散射极少的光，所以当将它们加到清漆配方里就几乎没有甚至没有在视觉性能上产生不良作用。

因此，纳米材料的加入可使涂料改善对底材的附着力，产生极薄的干涂层，提高机械和化学抗性，减少材料的使用并使涂料增加了各种各样结结是新颖的应用领域(详见本篇第1章)。表7.3-19比较了纳米组成涂衬的特性。

表7.3-19 各涂料体系基本数据比较

	单组分漆	双组分漆	水性漆	粉末涂料	纳米组成涂料
基料和固化剂份额	46.7%	51.5%	41.6%	95%	55%
采用的基料	丙烯酸树脂、氨基树脂、聚氨酯	丙烯酸树脂	丙烯酸树脂、氨基树脂、饱和聚酯	环氧树脂（50%份额）硅烷（50%份额）	
采用的固化剂				氢化MDI①预聚物	酸固化剂（对甲苯磺酸）
涂层厚度	35 μm	35 μm	35 μm	65 μm	5 μm

① 氢化MDI：氢化-4，4′-二苯基甲烷二异氰酸酯。

由纳米材料所制成的新型功能性涂料有：采用光催化活性（纳米）二氧化钛的杀菌涂料、自清洁涂料和防雾涂料，可用于难以清洁的部位如隧道交通中的灯具用清洁涂层、高层建筑的窗户和玻璃幕墙之清洁涂层、医院设施用抗菌涂层以及用于汽车玻璃表面防止结露的防雾涂层等。氧化锌纳米粒子在涂料中不仅起杀菌作用，而且它也与纳米二氧化钛一样起着对紫外线阻滞剂的作用，据报道它们与有机位阻胺相比其吸收紫外线作用要更强；纳米硫酸钡不仅可作为颜料分散稳定剂，而且在自清洁涂料里也能起着同样的功能；纳米二氧化硅如与丙烯酸之类树脂杂化可用作汽车表面清漆，其耐划伤性非常规型汽车清漆可比，且耐紫外线辐照；纳米二氧化硅还可制成不粘料，可防止乱画乱写，用于建筑外墙和公共设施表面上；此外一种无铬防腐蚀底漆现已开发成功，此将可用于金属底材如飞机铝合金表面或卷材方面，其中环氧-二氧化硅纳米材料用来保护钢结构其耐磨性堪称极品；一种含有纳米级碳管材料和液体树脂的涂料具有良好热发射的红外辐射效应；而由低密度和超级细孔（>50 nm）结构材料制成的纳米孔超级绝热保温涂料从理论上说，其热导系数可趋近于零，采用纳米孔原料所获得的涂料其要比静态空气热导系数0.023W/（m·K）要更小则完全有可能，到目前为止，纳米孔绝热涂料最高使用温度在1 050℃的纳米孔绝热涂料，该涂料可用于建筑隔热材料和太空设施上。

纳米组成涂料或纳米结构涂料的制造方法一般有三种，一是共混法，二是原位制造法，三是纳米结构构建法，共混法即将纳米粒子直接加到涂料中的方法，这是早期采用的方法，但鲜见成功的报道，主要是由于纳米粒子高度团聚，无法分散到涂料中，而且纳米粒子的大表面积增加了体系的料度，从而限制了能加入的纳米粒子数量，因此解决其分散性和粒度是主要的问题，现在采用纳米粒子官能化或进行于表面处理已使这一方法获得成功，如使用功能化二氧化硅纳米粒子获取紫外线可固化树脂及其涂料，不仅降低了体系黏度，而且其粒子高荷载量，该涂料具高光泽和高清晰高度。原位制造法的典型例就是有机-无机杂化技术，该法前已介绍，不再赘述。关于纳米结构构建法的一个成功例子是仿制海豚的皮肤，海豚皮肤具有纳米级粗糙度特征，故在海洋中能避免藤壶、管苔虫及其他海洋生物的附着，这样的皮肤能减少与

海洋生物之间的接触面从而降低了后者对其的附着力，即使有海洋生物附着由于在海洋里水流的湍动可将这些附着生物冲刷掉。所以所在经原理设计成无毒海洋防污涂料是采用二种一般不相容的聚合物（例如高枝化含氟聚合物和一种线型聚乙二醇）混合制成涂料，它们之间交联能产生一种纳米结构的涂料，成膜后涂层具有纳米级粗糙度，所以在海洋里同样起着防污作用。

编写：赵金榜（上海市涂料研究所）

参 考 文 献

1 Suryanarayanan. R. ed. Plasma Spraying – Theory and Application. Singapore: World Scientific, 1992
2 戴达煌,周克崧等.现代材料表面技术科学.北京:冶金工业出版社,2004
3 邓世均,高性能陶瓷涂层.北京:化学工业出版社,2004
4 Sochulz U, Leyens C, et al. Some Recent Trends in Research and Technology of Advanced Thermal Barier Coatings. Aerospace Science and Technology, 2003(7):73 ~ 80
5 Padture NP, Gell M, Jordan EH, Thermal Barrier Coatings For Gas ~ Turbine Engine Application. Science. 2002(296):280 ~ 284
6 Wigren J, Pejryd L. Thermal Barrier Coatings —— Why, How, Where and Where to, In Proc. of the 15 Inter. Therm. Spray Conf. Ed. C. Coddet, 1998:1531 ~ 1542
7 Clarke DR. Levi CG. Materials Design for the Next generation Thermal Barrier Coatings. Annu. Rev. Mater. Res, 2003(33):383 ~ 417
8 Ogawa K, Goton N, Shoji T. The Influence of Thermal Barrier Top Coating on the Initiation and Growth of Thermally Grown Oxide, Thermal Spray 2003: Advancing the Science &Applying the Technology. ed., C. Moreau and B. Marple, Pub., ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2003:1565 ~ 1571
9 Li JF, et al. Improvement in Wear Resistance of Plasma Sprayed Yttria Stabilized Zirconia Coating Using Nanostructured powder. Tribology. 2004(37):77 ~ 84
10 De AZaPN, GuitianF, De AZaS, Bioactivity of Wollastonite Ceramic in vitro Evaluate, Scr. Metall. Materal, 1994(31):1001 ~ 1005
11 Liu XY, Ding CX, Chu PK. Mechanism of Apatite Formation on Wollastonite Coatings in Simulated Body Fluid. Biomaterials, 2004(25):1755 ~ 1761
12 Liu XY, Zheng XB, Ding CX. Bioactivity and Biocompatibity of Plasma Sprayed Calcium Silicate Coatings. Key. Eng. Mater, 2002:224 ~ 226, 429 ~ 431
13 Tao S, Ji-H, Ding C. Effect of Vapor – Flame Treatment on Plasma Sprayed Hydroxyapatite Coatings. J. Biomed. Mater. Res., 2000(52):572 ~ 575
14 Xue WC, Tao SY, Liu XY, et al. In vivo Evaluation of Plasma Sprayed Hydroxyapatite Coating Having Different Crystallinity. Biomaterials, 2004(25):415 ~ 421
15 Xue WC, Liu XY, Zheng XB. Ding CX. In vivo Evaluation of Plasma Sprayed Titanium Coating after Alkali Modification. Biomaterials(in Press)
16 Xue WC, Liu XY, Zheng XB. Ding C. X. In vivo Evaluation of Plasma Sprayed Wollastonite Coating. Biomaterials(in press)
17 闵桂荣,郭舜,航天器热控制.第二版.北京科学出版社,1998
18 闵桂荣,张正纲等.卫星热控制技术.北京宇航出版社,1991
19 从松林,赵荣根,陈杰锋等."光亮阳极氧化铝箔热控材料"第四届空间热物理会议文集,中国空间技术院,1991,p46 ~ 48
20 Granqvist. CG, Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, Amsterdam: Elsevier, 1995
21 钟笛生.光学性能可变换薄膜的研制状况(1).红外技术,1999,21(5),21 ~ 26
22 Granqvist. CG, Avendano. E, zens. AA, Electrochromic Coatings and Devices: Survey of Some Recent Advances, Thin Solid Films, 2003, 442, 201 ~ 211
23 DebS. K, Reminiscences on the Discovery of Electrochromic Phenomena in Transition Metal Oxides, Solar Energy Materials and Solar Cells, 1995, 39, 191 ~ 201
24 Zhongchen Wang, Xingfang Hu, Per – Olov Kall and Ulf Helmersson, High Li + – ion Storage Capacity and Double – Electrochromic Behavior of Sol – gel – derived Iron Oxide Thin Films with Sulfate Residues, Chem. Mater., 2001, 13, 1976 ~ 1983

中 国 材 料 工 程 大 典
CHINA MATERIALS ENGINEERING CANON

第9卷 无机非金属材料工程(下)

第8篇

耐火材料

主 编 李 楠 张用宾 李虹霞

编 写 柯昌明 张用宾 李远兵 王玺堂
梁永和 顾华志 王周福 吴吉光
李再耕 田守信

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会

第1章 耐火材料基础

耐火材料是耐火度不低于1 580℃的无机非金属材料。耐火材料在无荷重时抵抗高温作用的稳定性，即在高温无荷重条件下不熔融软化的性能称为耐火度，它表示耐火材料的基本性能。耐火材料可用作高温窑炉等热工设备的结构材料以及工业用的高温容器和部件，能承受在其中进行的各种物理化学变化及机械作用。是冶金、玻璃、水泥、陶瓷、机械热加工、石油化工、动力和国防工业等高温工业所必需的重要基础材料。

1 耐火材料的分类

耐火材料是以天然矿石（如耐火黏土、硅石、高铝矾土、菱镁石、锆英砂等）或某些工业原料（如工业氧化铝、氧化锆等）以及人工合成原料（如碳化硅、合成莫来石、合成堇青石、合成尖晶石等）经过加工制造的。耐火材料品种繁多、用途各异，有必要对耐火材料进行科学分类，以便于科学研究、合理选用和管理。耐火材料的分类方法很多，其中主要有化学属性分类法、化学矿物组成分类法、生产工艺分类法、材料形态分类法等方法。

1.1 按化学属性分类

耐火材料在使用过程中除承受高温作用外，往往伴随着熔渣（液态）及气体等化学侵蚀。为了保证耐火材料在使用中有足够的抗侵蚀能力，选用的耐火材料的化学属性应与侵蚀介质的化学属性相同或接近。按化学属性分类对于了解耐火材料的化学性质，判断耐火材料在实际使用过程中与接触物之间的化学作用情况具有重要意义。

耐火材料按化学属性分可分为酸性耐火材料、中性耐火材料、碱性耐火材料。

1）酸性耐火材料　通常是指其中含有相当数量二氧化硅的耐火材料。硅质耐火材料中游离二氧化硅含量很高（大于94%），是酸性最强的耐火材料；黏土质耐火材料与硅质耐火材料相比，游离二氧化硅含量较少，是弱酸性的；半硅质耐火材料居于期间。也有将锆英石质耐火材料和碳化硅质耐火材料归入酸性耐火材料的，因为此类材料中含有较高的SiO_2或在高温状态下能转变为SiO_2。

酸性耐火材料对酸性介质的侵蚀具有较强的抵抗能力。

2）中性耐火材料　中性耐火材料按严格意义讲是指碳质耐火材料。但通常也将以三价氧化物为主体的高铝质、刚玉质、锆刚玉质、铬质耐火材料归入中性耐火材料。因为此类材料含有较多量的两性氧化物如Al_2O_3、Cr_2O_3等。此类耐火材料在高温状况下对酸、碱性介质的化学侵蚀都具有一定的稳定性，尤其对弱酸、弱碱的侵蚀具有较好的抵抗能力。

3）碱性耐火材料　碱性耐火材料一般是指以MgO、CaO或以MgO·CaO为主要成分的耐火材料，如镁质、石灰质、镁铬质、镁硅质、白云石质耐火制品及其不定形材料。镁质、石灰质、白云石质耐火材料为强碱性耐火材料；镁铬质、镁硅质及尖晶石质耐火材料为弱碱性耐火材料。这类耐火材料的耐火度都比较高，对碱性介质的化学侵蚀具有较强的抵抗能力。

1.2 按化学矿物组成分类

此种分类法能够很直接地表征各种耐火材料的基本组成和特性，在生产、使用、科研上是常见的分类法，具有较强的实际应用意义。

1）硅质耐火材料　含SiO_2在90%以上的材料通常称为硅质耐火材料，主要包括硅砖及熔融石英制品。硅砖以硅石为主要原料生产，其SiO_2含量一般不低于93%，主要矿物组成为磷石英和方石英，主要用于焦炉和玻璃窑炉等热工设备的构筑。熔融石英制品以熔融石英为主要原料生产，其主要矿物组成为石英玻璃，由于石英玻璃的膨胀系数很小，因此熔融石英制品具有优良的抗热冲击能力。如熔融石英质浸入式水口用于炼钢连铸中，具有较好的使用效果。

2）硅酸铝质耐火材料　此类材料通常亦称为硅铝质（或铝硅质）材料，在耐火材料领域中是用量最大、用途最广的类别，此类材料的应用范围几乎覆盖所有的工业窑炉，故亦可认为是最基本的耐火材料。硅酸铝质耐火材料的主要化学成分为Al_2O_3和SiO_2以及少量杂质，主要矿物成分随着含Al_2O_3量的不同分别为刚玉（α-Al_2O_3）和莫来石（$3Al_2O_3\cdot 2SiO_2$）、方石英。按含Al_2O_3量的不同分为：

① 半硅质耐火材料　Al_2O_3含量为15%～30%；

② 黏土质耐火材料　Al_2O_3含量为30%～48%；

③ 高铝质耐火材料　Al_2O_3含量大于48%。

3）镁质耐火材料　镁质耐火材料是指以镁砂为主要原料，以方镁石为主晶相，MgO含量大于80%的碱性耐火材料。通常依其化学组成不同分为：

① 镁质制品　MgO含量不大于87%，主要矿物为方镁石；

② 镁铝质制品　含MgO大于75%，Al_2O_3一般为7%～8%，主要矿物成分为方镁石和镁铝尖晶石（$MgO\cdot Al_2O_3$）；

③ 镁铬质制品　含MgO大于60%，Cr_2O_3一般在20%以下，主要矿物成分为方镁石和铬尖晶石；

④ 镁橄榄石质及镁硅质制品　此种镁质材料中除含有主成分MgO外，第二化学成分为SiO_2。镁橄榄石砖比镁硅砖含有更多的SiO_2，前者的主要矿物成分为镁橄榄石和方镁石，后者的主要矿物为方镁石和镁橄榄石；

⑤ 镁钙质制品　此种镁质材料中含有一定量的CaO，主要矿物成分除方镁石外还含有一定量的硅酸二钙（$2CaO\cdot SiO_2$）。

4）白云石质耐火材料　以天然白云石为主要原料生产的碱性耐火材料称为白云石质耐火材料。主要化学成分为30%～42%的MgO和40%～60%的CaO，二者之和一般应大于90%。其主要矿物成分为方镁石和方钙石（氧化钙）。

5）碳复合耐火材料　碳复合耐火材料是指以不同形态的碳素材料与相应的耐火氧化物复合生产的耐火材料。一般而言，碳复合材料主要包括镁碳制品、镁铝碳制品、锆碳制品、铝碳制品等。

6）含锆耐火材料　含锆耐火材料是指以氧化锆（ZrO_2），锆英石等含锆材料为原料生产的耐火材料。含锆耐火材料制品通常包括锆英石制品、锆莫来石制品、锆刚玉制品等。

7）特种耐火材料　上述分类所不能包括的材料，此类材料除其化学组成比较特殊、不宜归类到上述类别中外，通常它们还具有各自的较为突出的特点，如优良的热振稳定性、抗渣性等，通常可根据特殊的使用条件要求，选择相应

的特种耐火材料。特种耐火材料又可分为如下品种：

① 碳质制品 包括碳砖和石墨制品；

② 纯氧化物制品 包括氧化铝制品、氧化锆制品、氧化钙制品等；

③ 非氧化物制品 包括碳化硅、碳化硼、氮化硅、氮化硼、硼化锆、硼化钛、塞伦（Sialon）、阿伦（Alon）制品等。

1.3 其他分类方法

按耐火材料的外观形状可以分为定型耐火制品（包括标型砖、异型砖、特异型砖、坩埚、管、器皿及其他形状复杂的制品等），不定型耐火材料（包括浇注料、捣打料、投射料、喷涂料、可塑料等）及耐火泥浆等。

按耐火度，可分为普通耐火制品（1580～1770℃）、高级耐火制品（1770～2000℃）、特级耐火制品（2000℃以上）。

按生产工艺，可分为烧成制品、熔铸制品和不烧制品。

2 耐火材料的组成、结构与性质

耐火材料是构筑热工设备的高温结构材料，在使用过程中除承受高温作用外，还不同程度地受到机械应力、热应力作用，高温气体、熔体以及固体介质的侵蚀、冲刷、磨损。

耐火材料的质量取决于其性质，为了保证热工设备的正常运行，所选用的耐火材料必须具备能够满足和适应各种使用环境和操作条件的性质。耐火材料的性质主要包括化学-矿物组成、组织结构、力学性质、热学性质及高温使用性质等。根据这些性质可以预测耐火材料在高温环境下的使用情况。耐火材料所具有的各种性质是热工设备选择结构材料的重要依据，通常按照热工设备的工作性质与操作环境，来研制、设计、生产或选择能适应操作环境、满足使用要求的耐火材料。

2.1 耐火材料的化学-矿物组成

耐火材料的诸多性质取决于耐火材料的化学-矿物组成。当耐火材料的化学组成一定时，采取适当的工艺方法，可以获得具有某些特性的物相组成和组织结构，在一定程度上改善耐火材料的工作性质。

（1）化学组成

化学组成是耐火材料最基本的特性，是决定耐火材料的物相组成以及很多重要性质如抗渣侵蚀性能、耐高温性能、力学性能等的重要基础。通常将耐火材料的化学组成按各个成分含量的多少及作用分为以下几类。

1）主成分 是指在耐火材料中对材料的性质起决定作用并构成耐火基体的成分。耐火材料按其主成分的化学性质可分为酸性耐火材料、中性耐火材料和碱性耐火材料。

2）杂质成分 耐火材料中由原料及加工过程中带入的非主成分的化学物质（氧化物、化合物等）称为杂质。杂质的存在往往能与主成分在高温下发生反应，生成低熔性物质或大量的液相，从而降低耐火基体的耐火性能，故也称之为熔剂。

3）添加成分 耐火材料的化学组成中除主要成分和杂质成分外有时为了制作工艺的需要或改善某些性能往往人为地加入少量的添加成分，引入添加成分的物质称为添加剂。按照添加剂的目的和作用不同可分为矿化剂、稳定剂、促烧剂等。

（2）矿物组成

耐火材料一般说来是一个多相组成体，其矿物组成取决于耐火材料的化学组成和生产工艺条件，矿物组成可分为两大类：结晶相与玻璃相，其中结晶相又分为主晶相和次晶相。

主晶相是指构成耐火制品结构的主体而且熔点较高的结晶相，通常是由一定配比的原料在不同的工艺条件下，通过高温物理化学反应形成的。耐火制品中的主晶相随着其在平衡体系中的组分和相对含量的不同而有所不同。主晶相的性质、数量、结合状态直接决定着耐火制品的性质。

次晶相又称第二固相，是在高温下与主晶相和液相共存的第二晶相。如镁铬砖中与方镁石和液相并存的尖晶石，镁铝砖中的尖晶石，镁钙砖中的硅酸二钙，镁硅砖中的镁橄榄石等。次晶相也是熔点较高的晶体，它的存在可以提高耐火制品中固相间的直接结合，同时可以改善制品的某些特定的性能，如镁铬砖中，氧化铬与氧化镁反应生成的镁铬尖晶石存在于方镁石主晶相间，提高了制品中结晶相间的固-固结合程度和两面角，从而提高了制品的高温结构强度以及抗熔渣渗透、侵蚀的能力。

填充于主晶相之间的不同成分的结晶矿物（次晶相）和玻璃相统称为基质，也称为结合相。基质的组成和形态对耐火制品的高温性质和抗侵蚀性能有着决定性的影响。因为基质对于主晶相而言是制品的相对薄弱之处，在使用中无论物理因素还是化学因素的破坏，往往首先从基质部分开始，基质被破坏后主晶相失去基质的保护才被损坏。因此为了提高耐火制品的使用寿命，在生产实践中，往往采取调整和改变制品的基质组成的工艺措施，来改善和提高耐火制品的性质。

2.2 耐火材料的显微结构

耐火材料是由固相（包括结晶相与玻璃相）和气孔两部分构成的非均质体。结晶相、玻璃相和气孔三者之间的相对数量及其分布和结合形态构成了耐火材料的显微结构。耐火制品的显微组织结构表征的是耐火材料中主晶相与基质间的结合形态。耐火材料主晶相与基质的结合形态有两种：即陶瓷结合与直接结合。

陶瓷结合又称为硅酸盐结合，其结构特征是耐火制品主晶相之间由低熔点的硅酸盐非晶质和晶质联结在一起而形成结合（图8.1-1a），如普通镁砖中硅酸盐基质与方镁石之间的结合。此类耐火制品在高温使用时，低熔点的硅酸盐首先在较低的温度下成为液相（或玻璃相软化），大大降低了耐火制品的高温性能。

直接结合是指耐火制品中，高熔点的主晶相之间或主晶相与次晶相间直接接触产生结晶网络的一种结合，而不是靠低熔点的硅酸盐相产生结合（图8.1-1b）。高纯镁砖及镁铬砖中方镁石晶体之间、方镁石与尖晶石之间即为直接结合。直接结合耐火制品的烧结属于固态烧结，体系中一般没有液相或仅有极少量液相存在。由于耐火制品中少量杂质的存在，体系中即使存在极少量的液相，这些低熔相在固-液界面能的作用下，仅以孤岛状存在于高熔点晶粒之间，其数量不足以包围高熔点晶粒而形成连续相。直接结合耐火制品一般具有较高的高温力学性能，与材质相近的硅酸盐结合的耐火制品相比高温强度可成倍提高，其抗渣蚀性能和体积稳定性也较高。

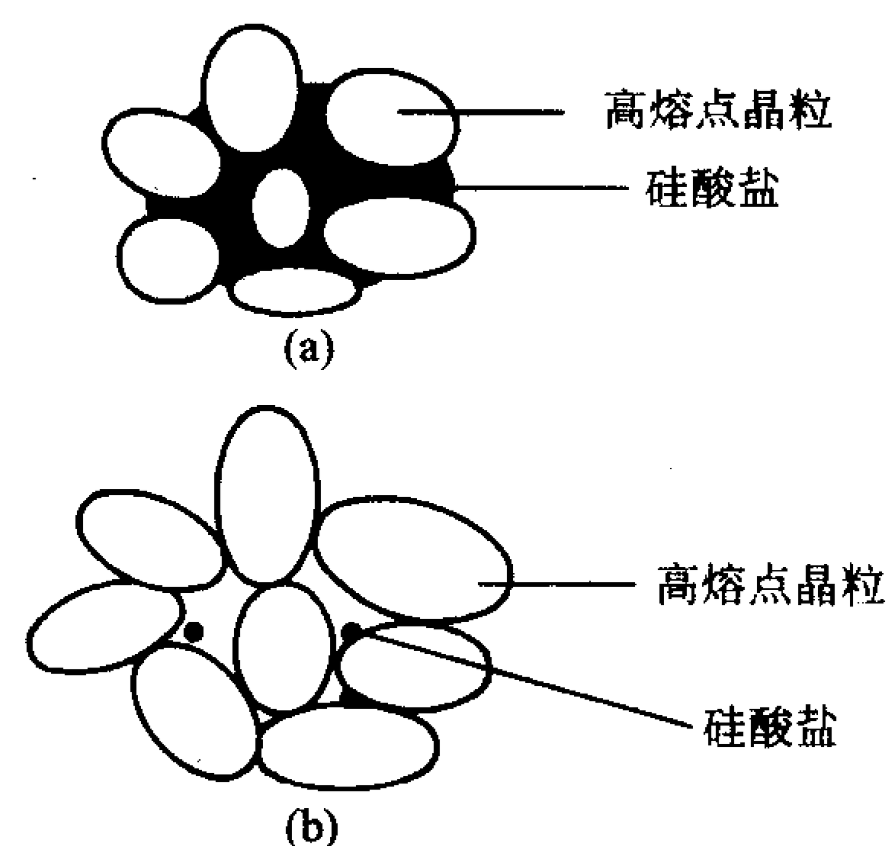


图8.1-1 硅酸盐结合与直接结合显微结构示意图

2.3　耐火材料的常温物理性质

耐火材料的常温物理性质包括气孔率、体积密度、真密度透气度等一系列物理指标。

1）气孔率　耐火材料（或耐火制品）中气孔体积与总体积之比称为气孔率。耐火材料中的气孔可分为三类：开口气孔（显气孔）、贯通气孔，封闭气孔。若把开口气孔与贯通气孔合并为一类，也可把耐火制品的气孔分为开口气孔和封闭气孔两类。

耐火制品中的气孔有一端封闭称为开口气孔，两端均与外界相同则称为贯通气孔，封闭在制品中不与外界相通的称为封闭气孔。一般认为，耐火制品在使用过程中，由于外界介质的侵蚀而损坏时，贯通气孔起着主要的作用。一般说来，耐火制品（除熔铸制品和隔热制品外）中，开口气孔（包括贯通气孔）占绝对多数，闭口气孔则很少，如硅砖、镁砖、镁铬砖等制品闭口气孔接近于零。因此，耐火材料的气孔率通常分为真气孔率和显气孔率（即开口气孔率）。由于显气孔率的测定较为容易，所以耐火材料气孔率的指标常以显气孔率来表示：

$$P_a=\frac{V_a}{V_b}\times100\%$$

式中，P_a 为显气孔率；V_a 为制品中开口气孔的体积；V_b 为制品的总体积，即试样外表面围成的体积亦称表观体积。

2）吸水率　吸水率是指耐火制品中全部开口气孔吸满水时，制品所吸收水的质量与制品质量之比。吸水率实质上是反映制品中开口气孔量的一个指标。

3）体积密度　耐火制品单位表观体积的质量称为体积密度，通常用 kg/m^3 或 g/cm^3 表示。对于同一种耐火制品而言，其体积密度与显气孔率呈负相关关系，即制品的体积密度大则显气孔率就低。

$$D_b=\frac{G}{V_b}$$

式中，D_b 为体积密度，g/cm^3；G 为试样质量，g；V_b 为试样表观体积，cm^3。

4）真密度　耐火材料的质量与其真体积（即不包括气孔体积）之比，称为真密度，通常也用 g/cm^3 来表示。

$$D_t=\frac{G}{V_t}$$

式中，D_t 为真密度，g/cm^3；G 为试样质量，g；V_t 为试样真体积，cm^3。

5）透气度　透气度是表示气体通过耐火制品难易程度的特征值，其物理意义是在一定时间内和一定压差下气体透过一定断面和厚度试样的量：

$$Q=K\frac{(p_1-p_2)\ At}{d}$$

式中，Q 为气体透过的数量，L；d 为试样的厚度，m；A 为试样的横截面积，m^2；t 为气体透过时间，h；p_1-p_2 为试样两端气体压力差，mmH_2O；K 为透气度系数，也称透气率，$L\cdot m/(m^2\cdot mmH_2O\cdot h)$。

气孔率和体积密度等技术指标只是表征耐火制品中气孔体积的多少和制品的致密程度，但并不能够反映气孔的大小，分布和形状。耐火制品在使用过程中侵蚀介质侵入、渗透与气孔的大小、形状等密切相关，一般而言，耐火制品的透气度越高，其抵抗熔渣渗透、侵蚀的能力越差。

透气度与气孔的构造和状态有关，并与制品的成形加压方向有关，所以测定时一定要注意它与制品成形时加压方向的关系。

透气度与气孔的半径大小关系密切，孔径小阻力大气体不易通过，粗大的贯通气孔透气度显著提高，实验研究表明，单位时间内，气体通过量与孔道半径的 4 次方成正比。

耐火材料的气孔率、吸水率、体积密度、真密度等的测定可按照 GB/T 2997、GB/T 2998、GB/T 2999 和 GB/T 5071 规定的方法进行。

耐火材料透气度可按照 GB/T 3000 规定的方法测定。

2.4　耐火材料的热学性质和导电性质

1）热膨胀　耐火材料的体积或长度随着温度的升高而增大的物理性质称为热膨胀。

耐火材料的热膨胀可以用线膨胀系数或体膨胀系数表示，也可以用线膨胀百分率或体积膨胀百分率表示。

膨胀系数是指耐火材料由室温加热至试验温度的区间内，温度每升高 1℃，试样体积或长度的相对变化率。

体积膨胀系数：　$\beta=\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p$

线膨胀系数：$\alpha=\frac{1}{l}\left(\frac{\partial l}{\partial t}\right)_p$

膨胀百分率则是指耐火材料由室温加热至试验温度时，试样体积或长度的变化率百分率。

$$\Delta V=\frac{(V_t-V_0)}{V_0}\times100\%$$

$$\Delta L=\frac{(L_t-L_0)}{L_0}\times100\%$$

耐火材料作为构筑热工设备的结构材料，常常在温度变化条件下使用。因此，耐火材料的热膨胀既是其重要的使用性能，也是工业窑炉等高温热工设备进行结构设计的重要参数。

耐火材料的热膨胀性能取决于它的化学矿物组成，且与耐火材料中结晶相的晶体结构及键强密切相关。通常碱性耐火材料的热膨胀系数比酸性耐火材料大；键强高的材料具有低的热膨胀系数（如 SiC）；组成相同的材料，晶体结构不同，其热膨胀系数也不同；加热过程中，存在多晶转变的材料，其热膨胀系数也要发生相应的变化。

此外，耐火材料的热膨胀性能还对耐火材料抗热振性能以及受热后的内部应力大小和分布等有直接影响。

耐火材料的热膨胀可按国家标准 GB/T 7320 规定的方法检测。

图 8.1-2 及表 8.1-1 分别给出了各种耐火砖的热膨胀曲线和常用耐火制品的平均热膨胀系数。

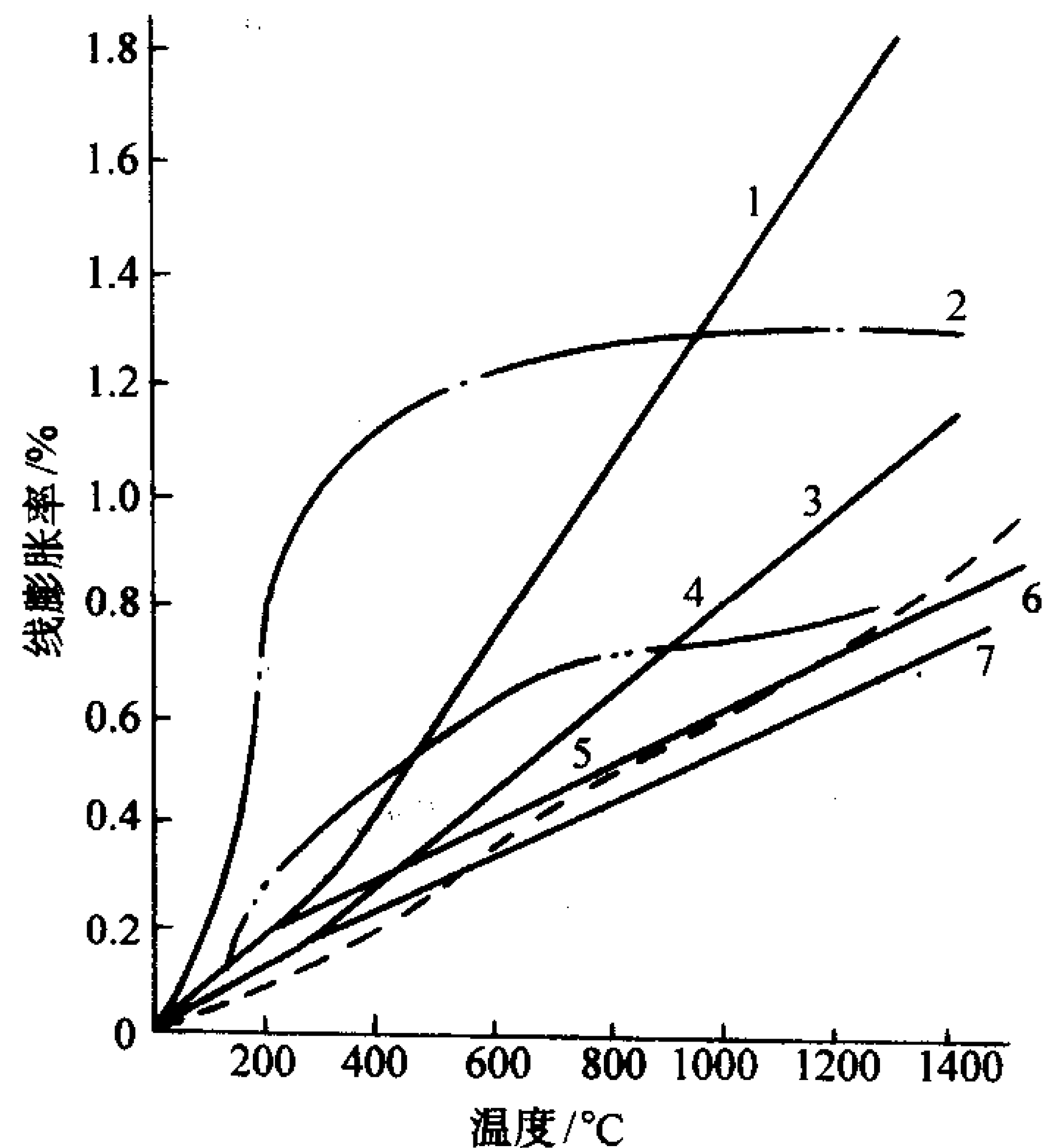


图 8.1-2　各种耐火砖热膨胀曲线

1—镁砖；2—硅砖；3—铬镁砖；4—半硅砖；5—黏土砖；6—高铝砖；7—黏土砖

表 8.1-1　耐火制品的平均热膨胀系数

名　称	黏土砖	莫来石砖	莫来石锆刚玉	刚玉砖	半硅砖	硅　砖	镁　砖
平均热膨胀系数（20～1 000℃）$\alpha/10^{-6}K^{-1}$	4.5～6.0	5.5～5.8	7.0～7.5	8.0～8.5	7.0～9.0	11.5～13.0	14.0～15.0

2）热导率　耐火材料的热导率是指单位温度梯度下，单位时间内通过单位垂直面积的热量，用 λ 表示：

$$\lambda = -\frac{\Delta Q}{\frac{\partial T}{\partial x}\Delta F \Delta t}$$

式中，λ 为热导率，W/（m·K）；ΔQ 为 Δt 时间沿 x 轴方向穿过 ΔF 截面上的热量，J；$\frac{\partial T}{\partial x}$ 为沿 x 轴方向的温度梯度，K/m。

耐火材料中所含的气孔对其热导率的影响最大。一般说来，在一定的温度范围内，对一定范围的气孔率，气孔率越大，热导率越低。耐火材料的化学矿物组成也对材料的热导率也有明显影响。

耐火材料热导率的测定可按国家标准 GB/T 17106 和 GB/T 059 规定的方法进行。图 8.1-3 给出了各种耐火材料的热导率。

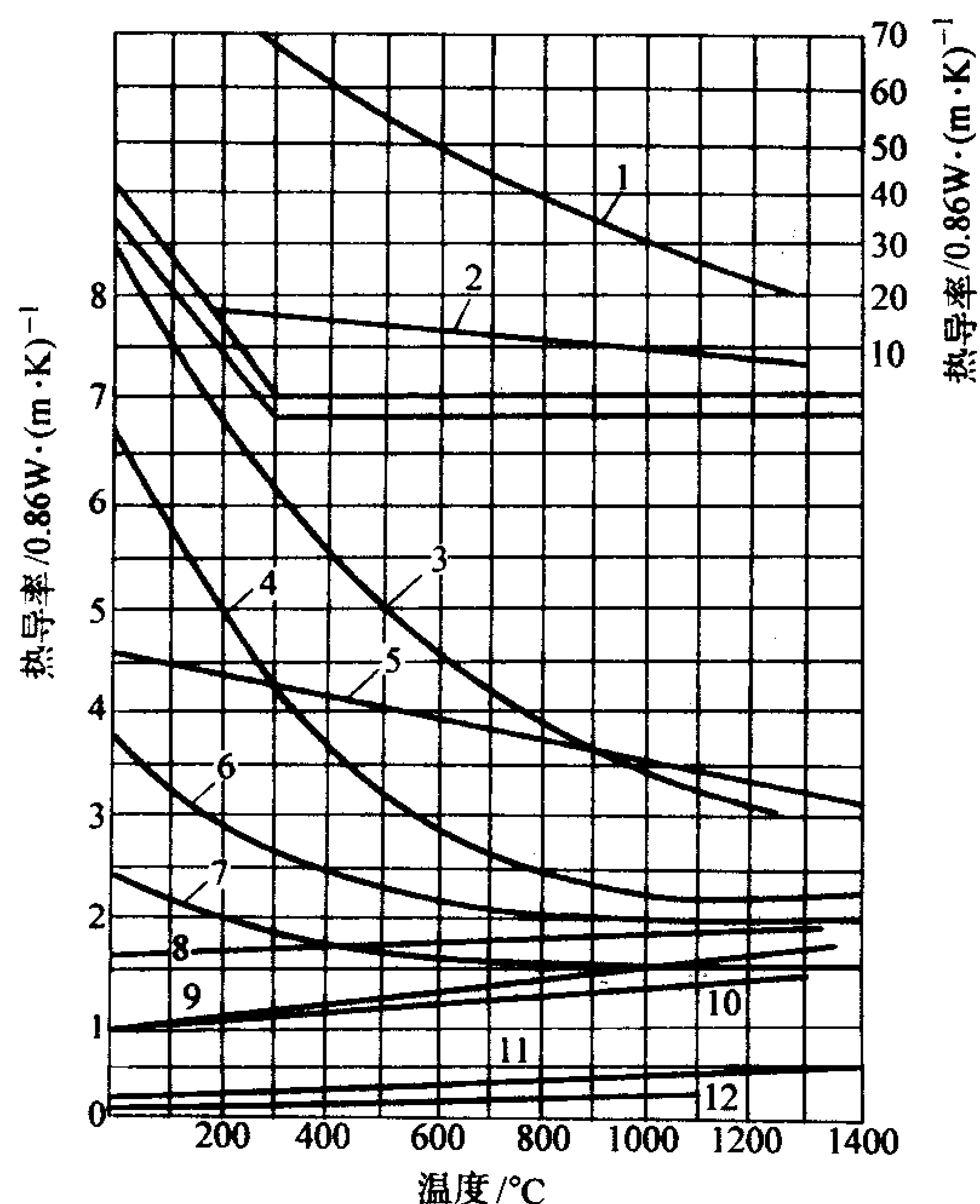


图 8.1-3　各种耐火材料的热导率

1—石墨砖；2—碳化硅；3—镁砖；4—高铝砖（Al_2O_3）；5—碳化硅砖（SiC 50%）；6—锆英石砖；7—铬镁砖；8—铬砖；9—硅砖；10—黏土砖；11—黏土隔热砖；12—硅藻土砖

3）比热容　比热容是耐火材料的另一重要热学性质，它是表征材料受热后温度升高情况的参数。任何物质受热后温度都要升高，但不同的物质温度升高 1℃所需要的热量不同，工程上用在常压下加热 1 kg 物质升高 1℃所需要的热量（以 kJ 计）来表示和衡量这一性质，称为比热容。图 8.1-4 给出了几种耐火材料的平均比热容。

4）导电性　耐火材料通常在室温下是电的不良导体，随温度升高，电阻减小，导电性增强。若将材料加热至熔融状态，则会呈现较强的导电能力。

某些耐火材料具有导电性，如含碳耐火制品具有导电性，而二氧化锆制品在高温下也具有较好的导电性，可以作为高温下的发热体。

耐火材料的导电性能通常用电阻率来表示。电阻率与绝对温度之间具有以下关系：

$$\rho = Ae^{B/T}$$

式中，ρ 为电阻率；T 为绝对温度；A、B 为与材料特性有关的常数。

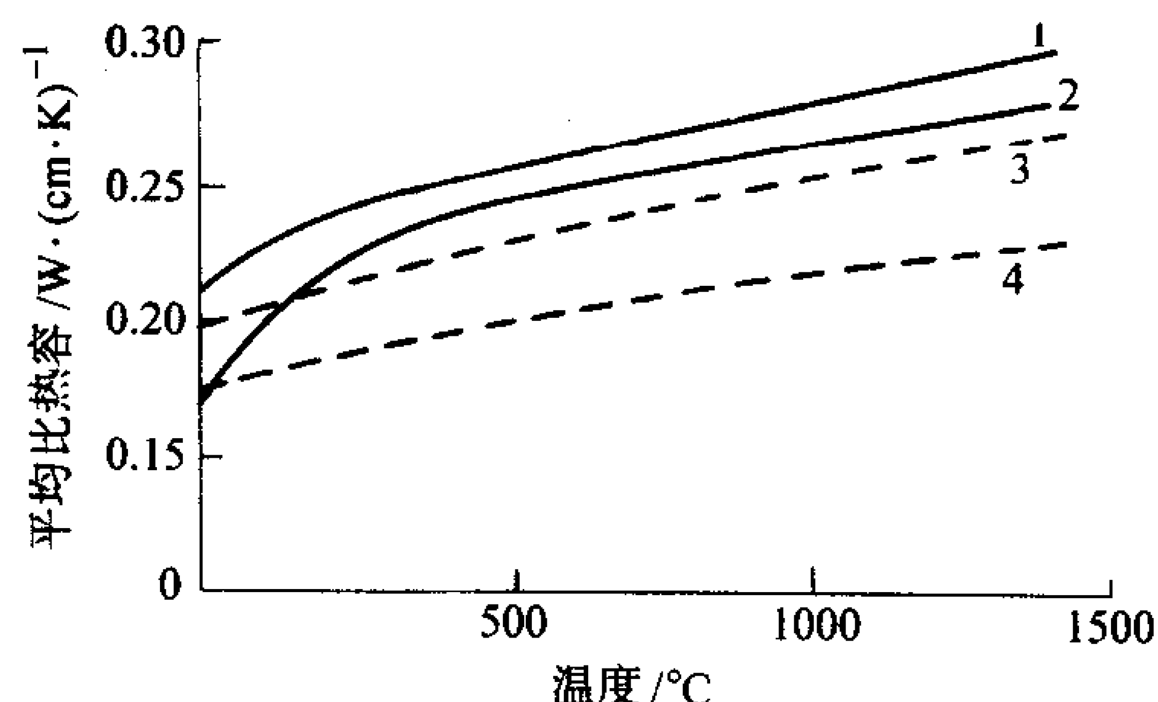


图 8.1-4　耐火砖的平均比热容

1—镁砖；2—硅砖；3—黏土砖；4—铬砖

耐火材料中的杂质是影响材料电阻率的重要因素，材料中的杂质提高了晶格缺欠，从而也会提高导电率，这是高纯材料电阻率大的主要原因。耐火材料气孔率的提高也会增大电阻率，但在高温下尤其是出现液相后气孔率的影响会显著减弱。

2.5　耐火材料的力学性质

耐火材料的力学性质是指制品在不同条件下的强度等物理指标，是表征耐火材料抵抗不同温度下外力造成的形变和应力而不破坏的能力。耐火材料的力学性质通常包括耐压强度、抗折强度、扭转强度、耐磨性、弹性模量及高温蠕变等。

1）耐压强度　耐火材料的耐压强度包括常温耐压强度和高温耐压强度，分别是指常温和高温条件下，耐火材料单位面积上所能承受的最大压力，以 MPa 表示。可按下式计算：

$$C_s = \frac{P}{A}$$

式中，C_s 为耐火制品的耐压强度，MPa；P 为试样破坏时所承受的极限压力，N；A 为试样承受载荷的面积，mm^2。

常温耐压强度指标通常可以反映生产中工艺制度的变动。高耐压强度表明制品的成形坯料加工质量、成形坯体结构的均一性及砖体烧结情况良好。因此，常温耐压强度也是检验现行工艺状况和制品均一性的可靠指标。

耐火材料的高温耐压强度则反映了耐火材料在高温下结合状态的变化。特别是加入一定数量结合剂的耐火可塑料和浇注料，由于温度升高，结合状态发生变化时，高温耐压强度的测定更为有用。

2）抗折强度　耐火材料的抗折强度包括常温抗折强度和高温抗折强度，分别是指常温和高温条件下，耐火材料单位截面积上所能承受的极限弯曲应力，以 MPa 表示。它表征的是材料在常温或高温条件下抵抗弯矩的能力，采用三点弯曲法测量时，可按下式计算：

$$R = \frac{3}{2} \times \frac{Wl}{bd^2}$$

式中，R 为抗折强度，MPa；W 为试样断裂时所施加的最大载荷，N；l 为试样底面两支撑点之间的距离，mm；

b 为上刀口部位试样的宽度，mm；d 为上刀口部位试样的厚度，mm。

影响耐火制品抗折强度的主要因素包括制品的化学矿物组成、组织结构和生产工艺等。

耐火制品的耐压强度、抗折强度可按 GB/T 5072、GB/T 3001、YB/T 5201、GB/T 3002 等规定的方法进行。

3）高温蠕变性能　耐火材料的高温蠕变性能是指在某一恒定的温度以及固定载荷下，材料的形变与时间的关系。根据施加荷重形式的不同可分为高温压缩蠕变、高温拉伸蠕变、高温抗折蠕变等。由于高温压缩与高温抗折蠕变较易测定，故应用较多。我国通常采用压缩蠕变。

高温压缩蠕变的表示方法一般以某一恒定温度（℃）和荷重（MPa）条件下，制品的变形量（%）与时间（h）的关系曲线即蠕变曲线来表示，也可用某一时段内（如 25 ~ 50 h）制品的变形量（%）来表示。图 8.1-5 给出了耐火材料典型的高温蠕变曲线。

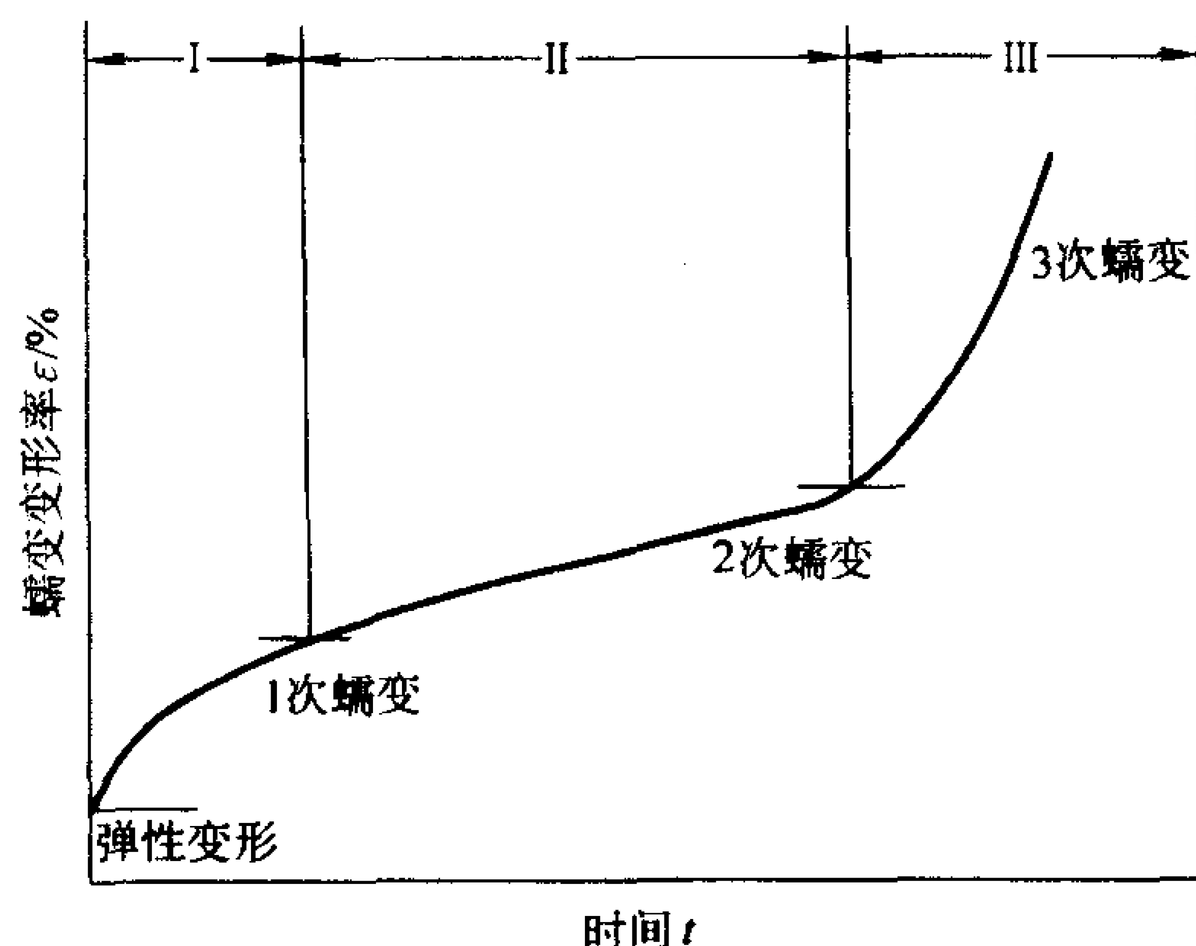


图 8.1-5　典型高温蠕变曲线

高温蠕变曲线一般划分为三个阶段，试样开始阶段产生变形的速度即曲线的斜率随着时间的延长而减小，曲线趋于平缓，此阶段蠕变为 1 次蠕变，也称为初级蠕变或减速蠕变，时间一般不会太长。继续恒温进入蠕变的第二阶段即 2 次蠕变阶段，又称为匀速蠕变或稳态蠕变阶段，试样的变形速度几乎不变，曲线中该阶段接近直线。若当荷重和测定的温度足以导致试体破坏的条件时，继续恒温，试体的变形速率会迅速增加，曲线斜率增大，直至试样破坏，此阶段为 3 次蠕变阶段，又称为加速蠕变阶段。具体对某种耐火材料而言，在试验的荷重和温度下，其蠕变曲线不一定完全包括完整的三个阶段，尤其是第三阶段（加速蠕变阶段）通常是荷重和温度必须达到某一足以使试样破坏的值时才可能出现。

影响耐火制品高温蠕变性能的因素除制品本身的化学矿物组成及组织结构外，还包括测试条件如荷重、温度、时间以及气氛等。

耐火材料高温压缩蠕变的测定可按国家标准 GB/T 5073 规定的方法进行。

4）弹性模量　材料在其弹性范围内（即符合虎克定律的弹性体），在荷载 σ（应力）的作用下，产生变形 ε（应变），当荷载去除后，材料仍恢复原来的形状和尺寸，此时应力和应变的比值称为弹性模量，也称杨氏模量。它表示材料抵抗变形的能力，可用下式表示：

$$E=\frac{\sigma}{\varepsilon}$$

式中，E 为弹性模量；σ 为材料所受应力；$\varepsilon=\frac{\Delta l}{l}$ 为材料相对长度变化。

材料的弹性模量在一定条件下是一个定值，即与外力的大小无关，属于材料的固有力学性质。从上式可以看出材料的弹性模量越大，在相同的应力下应变越小。弹性模量是材料的重要弹性力学参数，它是材料中原子间结合（键合）强度的反映，当材料受到拉应力时，原子间距加大，随着荷载的增加原子间距不断增大。键合越强，使得原子间距增大所需的应力越大，因而材料的弹性模量就较高。所以弹性模量的大小是衡量材料在弹性范围内受到应力破坏之前所产生的应变量，在很大程度上反映了材料的结构特征。弹性模量小的材料可以允许有较大的应变而不破坏，反之允许的应变量就小，因此弹性模量与材料由于温度梯度造成的热应力有直接的关系，也就对材料的热振稳定性有直接的影响。一般地，材料的弹性模量与其热振稳定性呈反比关系。

2.6　耐火材料的高温使用性质

耐火制品在各种不同的窑炉中服役时，长期处于高温状态下。耐火材料耐高温的性质能否满足各类窑炉工作条件的要求，是材料选用的主要依据，因此耐火制品的高温性质也是最重要的基本性质。

1）耐火度　耐火材料在无荷重条件下，抵抗高温作用而不熔化的性质称为耐火度。与有固定熔点的结晶态物质不同，耐火材料一般是由多种矿物组成的多相固体混合物，没有固定的熔点。其熔融是在一定温度范围内进行的，当对其加热升温至某一温度时开始出现液相（即固定的开始熔融温度），继续加热温度仍然继续升高、液相量也随之增多，直至升至某一温度全部变为液相（即固定的熔融终了温度），在这个温度范围内，液相与固相同时存在。

耐火度是一个技术指标，国标 GB/T 7322 规定了耐火度的测定方法。将被测制品按一定方法制成截头三角锥，上底每边长 2 mm，下底每边长 8.5 mm，高 30 mm，截面成等边三角形。试锥以一定升温速度加热，达到某一温度开始出现液相，温度继续升高液相量逐渐增加，黏度减小，试锥在重力作用逐渐软化弯倒，当其弯倒至顶点与底接触（图 8.1-6）的温度，即为试样的耐火度。耐火度采用标准锥与被测试锥弯倒情况的比较来测定，标准锥也称测温锥，我国的测温锥用字母“WZ”和锥体弯倒温度的 1/10 来标号，如 WZ179 其倒锥温度为 1 790℃。

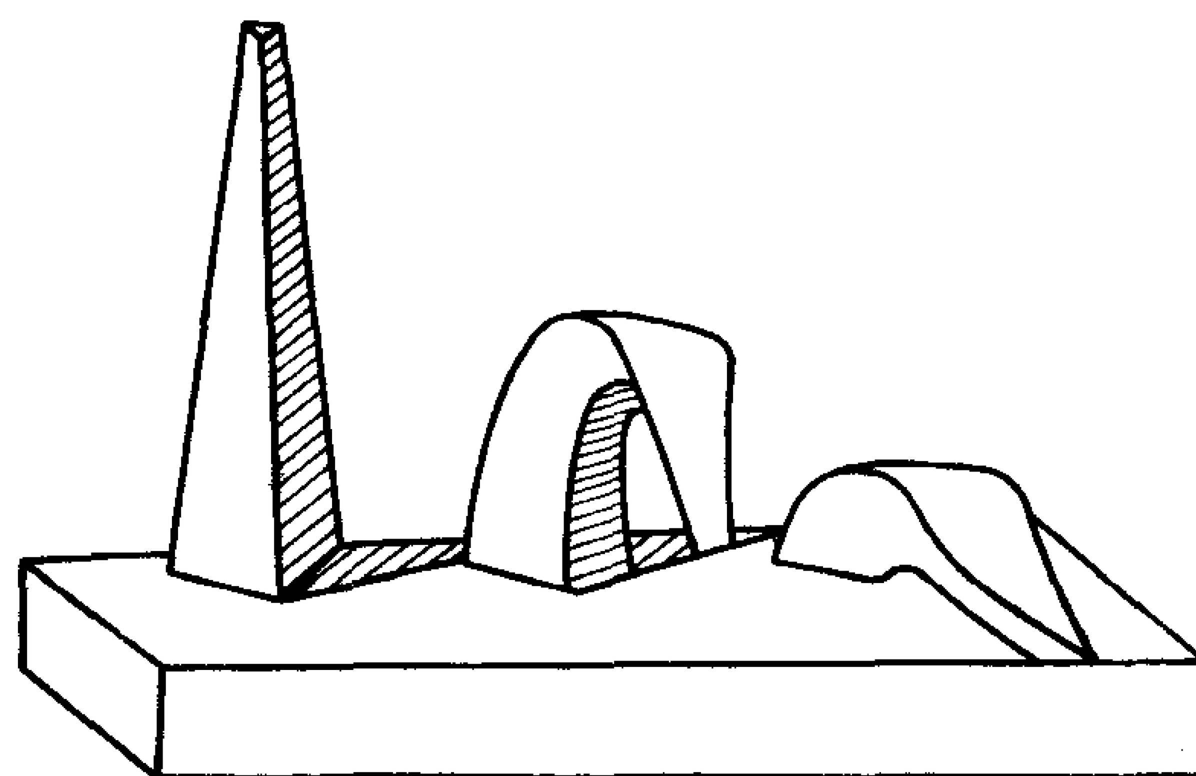


图 8.1-6　耐火锥弯倒情况

从测定的方法可知，试锥在不同阶段的变形和弯倒主要取决于试锥中固相与液相的比例、液相的黏度等。不同的材料和组分倒锥时其液相的数量并不相同，例如高铝质材料通常液相量达到 70% ~ 80% 时就达到了倒锥的温度，而硅砖的倒锥温度超过了 SiO_2 的熔点，也就是全都变为液相后仍不倒锥，这是由于 SiO_2 液相黏度大的原因。耐火材料达到耐火度时实际上已不具有机械强度了，因此耐火度的高与低与材料的允许使用温度并不等同，也就是说耐火度不是材料的使用温度上限，只有综合考虑材料的其他性能和使用条件，才能作为合理选用耐火材料的参考依据。以镁砖为例，其耐

火度高达2 000℃以上，但允许使用温度大大低于耐火度。

耐火制品的化学矿物组成及其分布状态是影响其耐火度的主要因素。杂质成分特别是强熔剂作用的杂质，将严重降低制品的耐火度。

2）高温荷重软化温度　耐火材料的高温荷重软化温度也称为高温荷重变形温度，表示材料在温度与荷重双重作用下抵抗变形的能力。

高温荷重软化温度在一定程度上能表明耐火制品在与其使用情况相近的条件下的结构强度与变形情况，因而是耐火制品的重要性能指标。

耐火制品的荷重软化温度取决于制品的化学-矿物组成、组织结构、显微结构、液相的性质、结晶相与液相的比例及相互作用等。

耐火制品荷重软化温度的测定一般是在0.2 MPa的固定载荷下，以一定的升温速度均匀加热，测定试样压缩0.6%、4%、40%时的温度。试样压缩0.6%时的变形温度即为试样的荷重软化开始温度，即通常所说的荷重软化点。图8.1-7给出了几种耐火制品的高温荷重变形曲线。

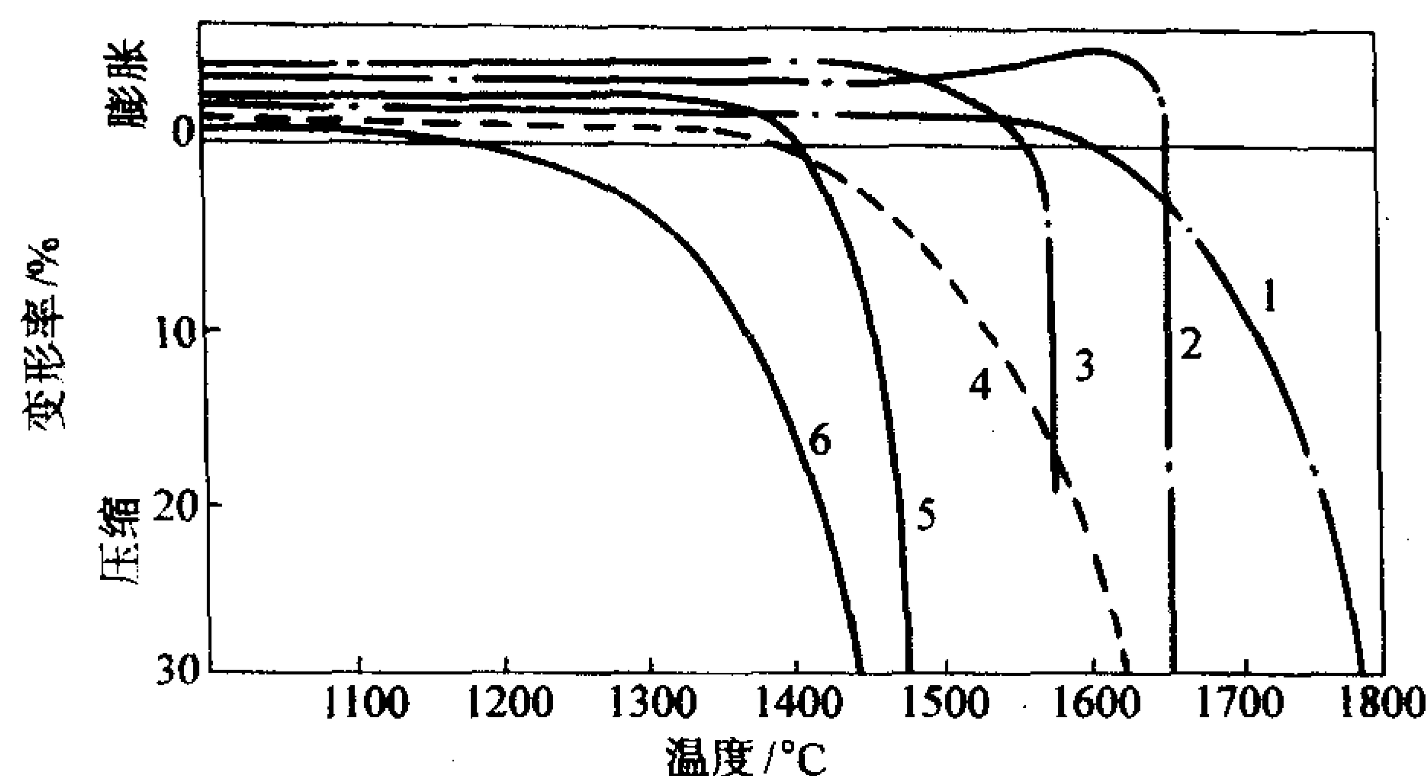


图8.1-7　各种耐火材料的荷重变形曲线

1—高铝砖（Al_2O_3 70%）；2—硅砖；3—镁砖；4—黏土砖；5—半硅砖；6—黏土砖

3）高温体积稳定性　高温体积稳定性是评价耐火材料质量的一项重要物理指标，表示耐火材料在高温下长期使用时，其外形及体积保持稳定不发生变化的性能。

一般而言，烧成耐火制品在高温煅烧过程中，由于各种原因制品在烧成结束时，其物理化学反应往往未达到平衡状态；另外，制品在烧成过程中由于窑炉温度分布不均等原因，不可避免地存在欠烧现象，这些烧结不充分的欠烧制品中，其间的物理化学反应进行得也不充分。因此制品在使用过程中受到高温长期作用时，一些物理化学变化会继续进行并伴随有不可逆的体积变化。对于各种不烧耐火制品而言，其间的物理化学反应均在使用过程中进行，不可避免地伴随有不可逆的体积变化。这些不可逆的体积变化称为残余膨胀或残余收缩，也称重烧膨胀或收缩。重烧体积变化的大小表征了耐火制品的高温体积稳定性，对高温窑炉等热工设备的结构及工况的稳定性具有十分重要的意义。

重烧体积变化可用体积变化百分率或线变化百分率表示：

$$\Delta V=\frac{V-V_0}{V}\times100\%$$

$$\Delta L=\frac{L-L_0}{L}\times100\%$$

式中，V，V_0 分别表示重烧前后试样的体积；L，L_0 分别表示重烧前后试样的长度。

耐火制品重烧线变化的测试可按国家标准GB/T 5988规定的方法进行。

4）热振稳定性　耐火材料抵抗温度急剧变化而不破坏的性能称为热振稳定性或抗热冲击性能。

高温窑炉等热工设备在运行过程中，其运行温度常常发生变化甚至剧烈的波动，如转炉加料、吹氧及出钢过程，钢包，铁水包接受钢水及铁水的过程，其温度均会发生剧烈变化，作为炉衬，包衬的耐火材料必然也会受到操作温度急剧变化的作用。这种温度的急剧变化常常会导致耐火材料产生裂纹、剥落、崩裂等结构性的破坏，而影响热工设备操作的稳定性、安全性和生产的连续性。

耐火材料由于环境温度急剧变化产生的裂纹、剥落、崩裂等而导致耐火材料的结构性破坏是耐火材料使用过程中常见的一种损毁形式。因此，耐火制品的热振稳定性不但直接影响它的使用寿命，同时也对热工窑炉的强化操作有较大影响。

耐火材料的热振稳定性与其热膨胀率、导热率以及弹性模量密切相关，也与制品的宏、微观组织结构，外形结构及尺寸有关。

一般而言，耐火制品在温度变化时会产生体积膨胀或收缩。当这种膨胀和收缩受到约束时，材料内部就会产生应力，这种应力称之为热应力。当材料内部由于温度变化而产生的热应力超过制品的强度时，制品将会产生开裂、崩落或断裂。热应力可由下式计算：

$$Q=\frac{E\times\alpha\times\Delta T}{1-\mu}$$

式中，Q 为热应力；E 为弹性模量；α 为热膨胀系数；ΔT 为材料的初始温度与表面温度之差；μ 为泊松比。

上式表明，材料内部的热应力与材料的弹性模量、热膨胀系数以及温度差 ΔT 成正比。当热应力达到材料的强度极限时也就是材料的强度不足以抵抗热应力时，制品就会产生破坏。

此外，从上式还可以看出，在相同的外界升、降温速率条件下，热导率高的制品，材料中温度分布易于均匀，其表层与内部的温度差（温度梯度）就小，因而产生的热应力相对较小；反之，导热率低的材料，其中的温度分布难以均匀，材料中的温度梯度大，由此而产生的热应力也大。因此导热系数高的材料，其热振稳定性也相对较高。

此外，耐火制品的宏、微观组织结构对制品的热振稳定性也有一定影响。当耐火制品内部存在某些细微缺陷，如微气孔、微裂纹等，有利于延缓或终止裂纹的扩展。采取一定的工艺措施使制品内部产生微裂纹而达到阻止裂纹扩展的目的，是目前普遍采用的提高制品热震稳定性有效措施之一。

耐火制品外形结构及尺寸设计的不合理，会导致制品局部应力集中而产生破坏。目前，通常采用计算机模拟及有限元分析的方法，来改进耐火制品外形结构及尺寸的设计，减少或消除由于制品外型设计不合理而导致的应力集中，从而提高制品的热振稳定性。

耐火制品的热振稳定性可按YB/T 376.1和YB/T 376.2规定的方法进行测定。

2.7　抗渣蚀性能

作为高温结构材料、耐火材料在使用过程中，通常暴露于包含有腐蚀性介质的高温环境中。这些腐蚀性介质通常称之为"熔渣"。所谓"熔渣"，包括高温下与耐火材料接触的各种固态，液态物料（如水泥熟料、石灰、熔融金属、玻璃液等），冶金炉渣，燃料灰分，飞灰以及各种气态物质等。高温环境下，熔渣物质与耐火材料相接触，并与之发生复杂的物理化学反应，导致耐火材料的侵蚀损毁。

耐火材料在高温下抵抗熔渣侵蚀的性能称为抗渣蚀性能。

熔渣侵蚀是耐火材料使用过程中最主要的一种损毁形式，耐火材料在熔渣中的溶蚀损毁一般可分为以下几种情况。

①单纯溶蚀　耐火材料与熔渣不发生化学反应的物理溶解作用所造成的耐火材料的损毁。如碳素材料向钢铁溶液中的溶解即属于单纯溶蚀作用。

②反应溶蚀　耐火材料与熔渣物质在其接触界面处发生化学反应，生成低熔点的化合物，导致耐火材料工作面的溶蚀损毁。如熔融石英质浸入式水口被熔渣的侵蚀过程即为反应溶蚀过程。

③渗透、侵入变质溶蚀　熔渣类物质通过耐火材料的气孔或通过液相、固相扩散，渗入耐火材料基体中与耐火材料的基质和结晶相发生反应，使耐火制品的组织结构发生质变而造成耐火材料的溶蚀损毁。碱性耐火材料的熔渣侵蚀过程就是一个典型的渗透、侵入变质溶损过程。

耐火材料抗渣蚀性能既与材料的化学矿物组成及组织结构等诸多性质有关，也与熔渣的性质及环境条件有关。

通常碱性耐火材料具有较强的抵抗碱性熔渣侵蚀的性能，而酸性耐火材料则具有较强的抵抗酸性熔渣侵蚀的性能。熔渣的性质通常用酸碱度指数来表示。如钢液精炼过程，精炼渣的酸碱度指数可由下式计算：

$$V=\frac{CaO+MgO+FeO+MnO+\cdots}{SiO_2+P_2O_5+Al_2O_3+Fe_2O_3+Mn_2O_3+\cdots}$$

式中，V为熔渣酸碱度指数，当$V>1$时，熔渣为碱性渣；$V<1$时，为酸性渣；$V=1$时，为中性渣。实际生产中，为方便起见，通常用CaO/SiO_2比来表示熔渣的酸碱度。

耐火材料的抗熔渣侵蚀性能与制品的组织结构密切相关。通常气孔率高的材料，熔渣易于通过气孔渗入耐火材料内部，增大熔渣与耐火材料的接触面积，而导致材料的溶蚀量加大。研究表明，耐火材料的熔渣侵蚀速率与耐火材料的显气孔率成线性正比关系。

耐火材料中杂质含量较高时，耐火材料基质中玻璃相的含量较高，耐火材料的抗渣蚀性能较差。

耐火材料使用过程中的气氛条件、温度梯度等环境因素对耐火材料的渣蚀行为也有影响。耐火材料中存在较大的温度梯度时，侵蚀行为通常发生在耐火材料的热面（工作面），熔渣几乎不向材料内部渗透。反之，当耐火材料中的温度梯度较小时，熔渣除在耐火材料热面与之发生反应，造成耐火材料的溶蚀外，熔渣还将通过渗透、扩散等方式进入耐火材料内部与之发生反应，导致材料组织结构的质变而损毁。

此外，熔渣对耐火材料的润湿也是决定耐火材料侵蚀行为的重要因素。通常不被熔渣润湿的材料，也不会被熔渣所侵蚀。

耐火材料抗渣蚀性能的检验方法有熔锥法、坩埚法、浸渍法、转动浸渍法、撒渣法和回转法等。

3　耐火材料的外形尺寸准确性及外观缺陷

作为高温窑炉等热工设备的构筑材料，耐火材料外形尺寸的准确性对于窑炉耐火砌筑体的严密性有着直接的影响。一般而言，砖缝部位是耐火砌筑体中的薄弱环节，砖缝填充材料与耐火砖相比，其密度、强度以及烧结程度都不及耐火制品。耐火制品外形尺寸的不规则以及外观缺陷的存在，容易造成耐火砌筑体砖缝过大，在加热过程中，由于砖缝填充材料的烧结收缩并脱离砖体，破坏了耐火砌筑体的严密性，而容易导致侵蚀性介质如熔渣等渗透、侵入，加剧了耐火砌筑体的侵蚀，损毁。因此，耐火制品外形尺寸的准确性及外观缺陷在某种程度上决定着高温窑炉等热工设备的使用寿命。实际生产及使用过程中，耐火制品外形尺寸的准确性及外观缺陷被视为衡量耐火制品质量的重要指标。

耐火制品在生产过程中由于原料中的杂质和夹杂物、配料混合的均匀度、成形及干燥烧成等诸多方面的原因，使得耐火制品出现尺寸公差超标、扭曲变形、裂纹、掉角、缺棱、熔洞、疏松、麻面等外观缺陷。耐火材料外形尺寸的准确性及外观缺陷可按GB/T 10326规定的方法进行检测。

4　耐火材料的制造工艺概述

近年来，随着高温工业技术的发展，对耐火材料的品种、质量等提出了新的要求。围绕提高质量、增加品种、降低能耗这一工作重点，耐火材料的制造工艺及技术也发生了深刻的变化并取得了较快的发展。

耐火材料的生产方法随耐火材料品种的不同而异。耐火材料的品种不同，其所用原料及质量要求也不相同，其制造工艺也有差异。但一般而言，从耐火材料的制造工艺看，都要经过原料的制备、配料、混合、成形、干燥、烧成等主要工序。

4.1　原材料的加工制造

耐火原料品种繁多，各种耐火材料所用原材料将分别在各章中介绍。本节中只介绍原料加工与制造的一般方法，不能完全归入哪一种耐火材料的通用原料。

4.1.1　耐火原料的生产

耐火制品的生产所用原料包括天然原料和人工合成原料。

一般说来，天然原料成分不均匀、质量、品位及化学成分波动较大。同时，天然原料中也含有各种有机质、水分和杂质。高温条件下，天然原料中的有机质、水分等会挥发、分解，质量及体积都会发生变化，会影响耐火制品的体积稳定性和外形的准确性。此外，天然原料中某些杂质成分还会大幅度降低耐火材料的高温性能。因此天然原料不宜直接作为原料用于耐火材料生产。

通常采用人工拣选及选矿的方法来去除原料中的杂质，提纯、富集其中的有效成分；采用高温煅烧的方法使原料达到充分烧结，以保证耐火原料质量和体积的稳定性。

（1）原料的选矿提纯

利用天然原料中不同矿物间物理和化学性质的差别，将矿物集合体的原矿粉碎并分离出多种矿物加以富集的操作称之为选矿。选矿是耐火原料提纯的主要措施，常用的选矿方法包括重选、浮选、磁选、静电选矿和化学提纯等。

利用各种矿物密度的不同、在介质中的运动规律也不同的特点而将不同的矿物进行分离的方法，称之为重力选矿，简称重选。重选介质根据不同的选矿对象可以采用水、空气、重液及重悬浮液。以空气为介质者称风力选矿、以重液或重悬浮液为介质者称重介质选矿。重选的优点是工艺过程简单、成本低、处理物料粒度范围宽。蓝晶石系矿物、高岭土、锆英石等常用重选。

浮选法选矿是利用矿物被液体所润湿程度的差别来进行的，不同矿物其表面物理化学性质及疏水性的不同。浮选法通常是采用添加浮选药剂的方式，扩大不同矿物疏水性的差异，使疏水性强的矿物漂浮在液体表面，被润湿的矿物则沉入底部，从而达到将不同矿物分离的目的。浮选法的特点是选矿效率高，应用范围广、适用于成分复杂矿石的分选，但成本较高。

磁选法是根据不同矿物磁导率的差异，在磁力和机械力（包括重力、离心力、摩擦力、水流动力等）的作用下其运动的路径不同，从而达到将不同矿物分离的目的。磁选的方法主要用于去除耐火原料中混入的铁以及含有的铁的氧化物等。

静电选矿法则是利用不同的矿物在电场作用下，由于其

不同的电性所受到的电场力作用不同，其运动的路径也不同这一原理，将不同的矿物进行分离。

化学选矿法是利用一系列化学及物理化学反应使矿物分离的方法，是目前制备高纯原料的重要手段。例如用海水或卤水制备高纯氧化镁。此法的缺点是反应过程复杂、成本高。

(2) 原料的煅烧

耐火原料在煅烧过程中会发生一系列的物理化学反应，形成稳定的矿物相和组织结构，最终达到烧结。以煅烧后的原料生产耐火制品，可以改善制品的组织结构，保证制品的体积稳定性和外形尺寸的准确性、提高制品的性能。因此，耐火制品生产所用的原料一般均需要高温煅烧，经过高温煅烧后的耐火原料统称为熟料。

材料的烧结过程是在表面能的驱动下，通过物质迁移来完成的。材料粉体的颗粒度越细，表面积越大，其粉体颗粒表面缺陷越多，表面能越高，烧结推动力越大，物料的烧结活性越大，就越容易烧结。

某些高纯原料、高熔点的化合物，如高纯氧化镁等，通常很难烧结，其烧结温度高达 1 900 ~ 2 000℃。为提高原料的烧结程度，降低烧结温度和能耗，通常采用机械活化法、化学活化和二步煅烧活化法等方法来提高物料的烧结活性，促进物料的烧结。

机械活化法是通过机械细磨的方法，降低物料的粒度、提高比表面积、增加粉体表面和内部晶格的缺陷，从而增加物料的活性，达到降低物料的烧结温度，促进物料烧结的目的的。但利用机械粉碎来提高物料的表面能的方法本身也要要消耗大量的机械能，且促进烧结效果有限。

化学活化是通过物质在相变、脱水、分解、分散等过程中，原子或离子间的原有结合被破坏或表面积增加而使其处于不稳定的活性状态，达到活化物料促进烧结的目的。例如对菱镁石采用轻烧活化-压球-死烧的二步煅烧来制造高纯镁砂就是实例。

除上述方法外，生产实践中，通常还在不显著影响物料高温性能的前提下，通过加入促烧剂的方法来降低物料的烧结温度，提高物料的烧结程度。这些促烧剂可与被烧结材料形成固溶体，或与被烧结物料作用生成少量的液相，从而促进物料的烧结。

(3) 耐火原料煅烧设备

1) 原料轻烧设备　目前用于耐火原料的轻烧设备主要有多层炉、沸腾炉、竖窑、回转窑等，以多层炉较为适宜轻烧。多层炉的构造见图 8.1-8。

多层炉由多层圆形炉膛组成，每一层的炉底均由耐火材料构成，被烧物料从送料口进入炉内，通过炉子中心的垂直转轴带动耙臂旋转，借助耙齿搅动物料，并把物料从周边耙向中心，而在第二层又将集中在中心的物料耙向四周……按螺旋路线推动物料由上向下运动，物料从炉顶通过炉膛送至炉底出料口排出炉外。在炉子的中段数层设置烧嘴，燃料喷入炉膛内燃烧，热气流从下而上运动排出炉外。耙臂用空气冷却。

物料在多层炉中被分配到多层的炉膛内，热交换条件良好，物料由于耙齿的搅拌作用进行混合与翻动，保证了产品质量的稳定与均匀是一种较好的轻烧设备。但应对排出的废气进行有效的除尘处理。

2) 耐火原料的煅烧窑炉　耐火原料的煅烧主要是在竖窑和回转窑中进行。

竖窑按其煅烧温度可分为普通竖窑和超高温竖窑。普通竖窑多采用固体燃料应用最为广泛的是以焦炭为燃料的竖窑，多用于煅烧普通镁砂（MgO≤92%）和白云石砂。这种竖窑设备简单，投资少，热利用较好，燃料消耗低。由于被烧物料与燃料分层或混合装入窑内，因此燃料的灰分会夹杂于熟料之中，降低了熟料的质量，并且还容易出现欠烧或过烧的现象，产品质量不均匀，普通竖窑只能用来生产低品位的耐火熟料。

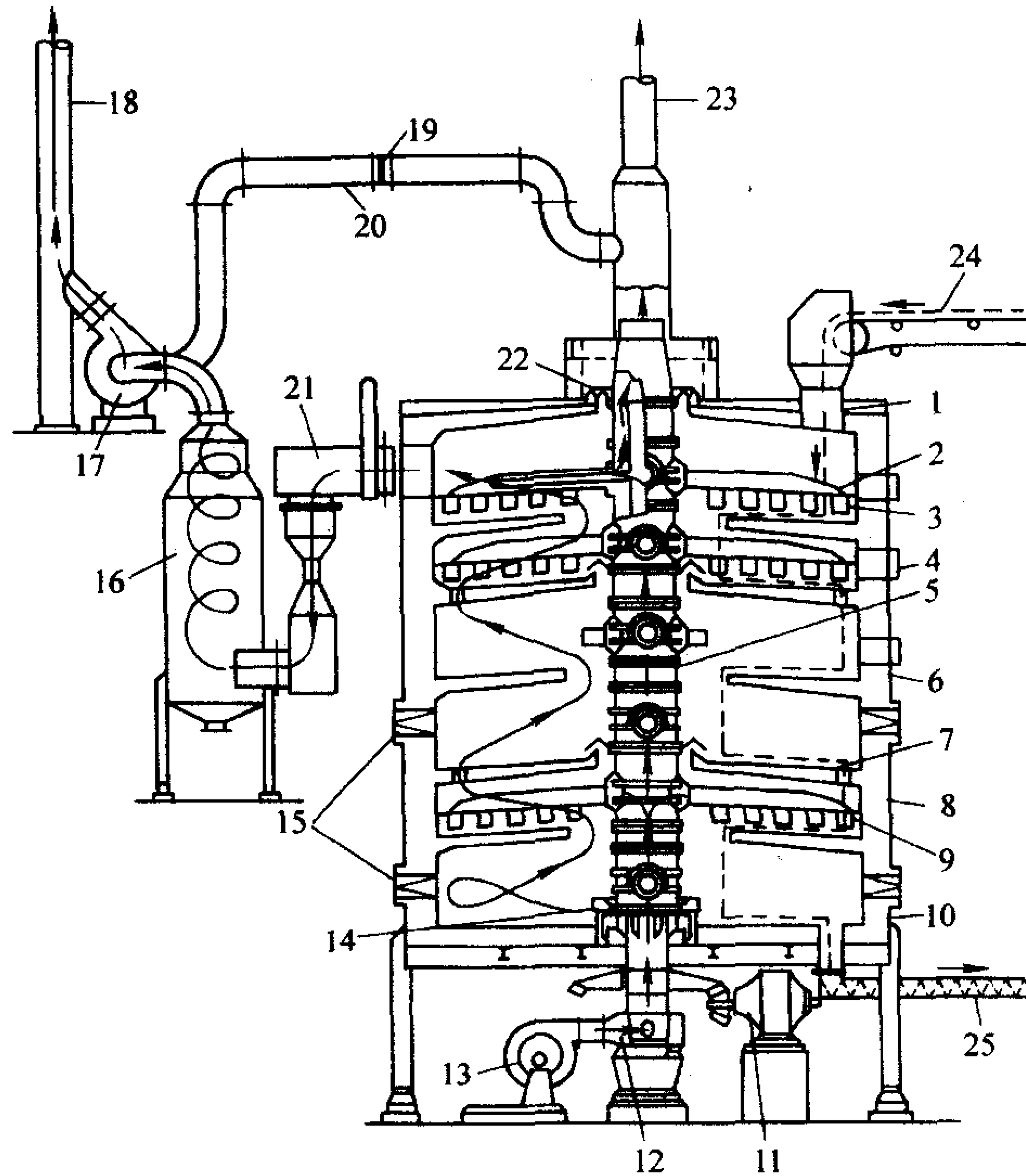


图 8.1-8　多层炉结构示意图

1—送料口；2—耙壁；3—耙齿；4—小门；5—中心轴；6—内炉膛；7—下料孔；8—钢壳；9—耐火炉衬；10—产品出口；11—电动机；12—冷却空气；13—鼓风；14—底封；15—烧嘴；16—文丘里洗涤器（或收尘器）；17—引风机；18—通入大气的干净空气；19—闸板；20—风管系统；21—气体出口；22—顶部密封；23—冷却转轴的空气（通向大气、或进燃气烧嘴或进热交换器）；24—送料；25—产品处理系统

煅烧高档原料如高纯镁砂只能使用超高温竖窑。自 20 世纪 80 年代中期以来随着建材、冶金对高纯镁砂的急需，在引进奥地利 RCE 公司超高温竖窑的基础上，我国对这种竖窑进行了技术开发，至今已有多座超高温竖窑在我国东北建成，主要用于煅烧高纯镁砂（MgO≥97%）和高纯镁白云石砂。超高温竖窑采用气体（天然气）或液体（重油或柴油）为原料，最高煅烧温度可达 1 800 ~ 1 900℃，窑内高温段耐火材料采用含 MgO 达 98%的高纯镁砖。这种竖窑煅烧温度高、机械化自动化程度高，产品质量稳定，但设备投资也较高。

回转窑也是耐火原料煅烧的一种重要设备，其结构与水泥回转窑大致相同。以煅烧温度区分，可分为普通回转窑和高温型回转窑。普通型回转窑最高煅烧温度一般为 1 600℃，常用做煅烧高铝矾土和硬质黏土。高温型回转窑最高温度可达 1 700 ~ 1 800℃，以天然气和重油为燃料，可煅烧高纯镁砂、合成镁砂、白云石砂等。

采用回转窑煅烧耐火原料机械化程度较高，物料煅烧均匀质量较为稳定，但一般热耗较高，所以应考虑对余热的利用。按照窑外余热回收设备的不同可分为带炉篦子预热机回转窑，带竖式预热器回转窑和带余热锅炉回转窑等。

(4) 人工合成原料

人工合成原料通常是采用高纯工业原料，通过一定的生产工艺合成的高纯耐火原料。人工合成原料包括高纯氧化物（如电熔刚玉、烧结板状刚玉、高纯莫来石、高纯氧化镁、氧化锆等）、碳化物（如碳化硅）、氮化物（如氮化硅、氮化

硼、氮化铝、赛伦等)、硼化物（如硼化锆、硼化钛）等。

1) 合成镁铝尖晶石　合成镁铝尖晶石（简称合成尖晶石）是耐火材料中应用较为广泛的合成原料，主要作为制造方镁石-尖晶石耐火制品的原料。按照材料的品级可分为中档（采用高铝矾土和轻烧氧化镁为原料）和高纯（以工业氧化铝和高纯轻烧氧化镁为原料），按烧结方式可分为烧结、电熔和活性尖晶石，按化学成分可分为富镁和富铝尖晶石。

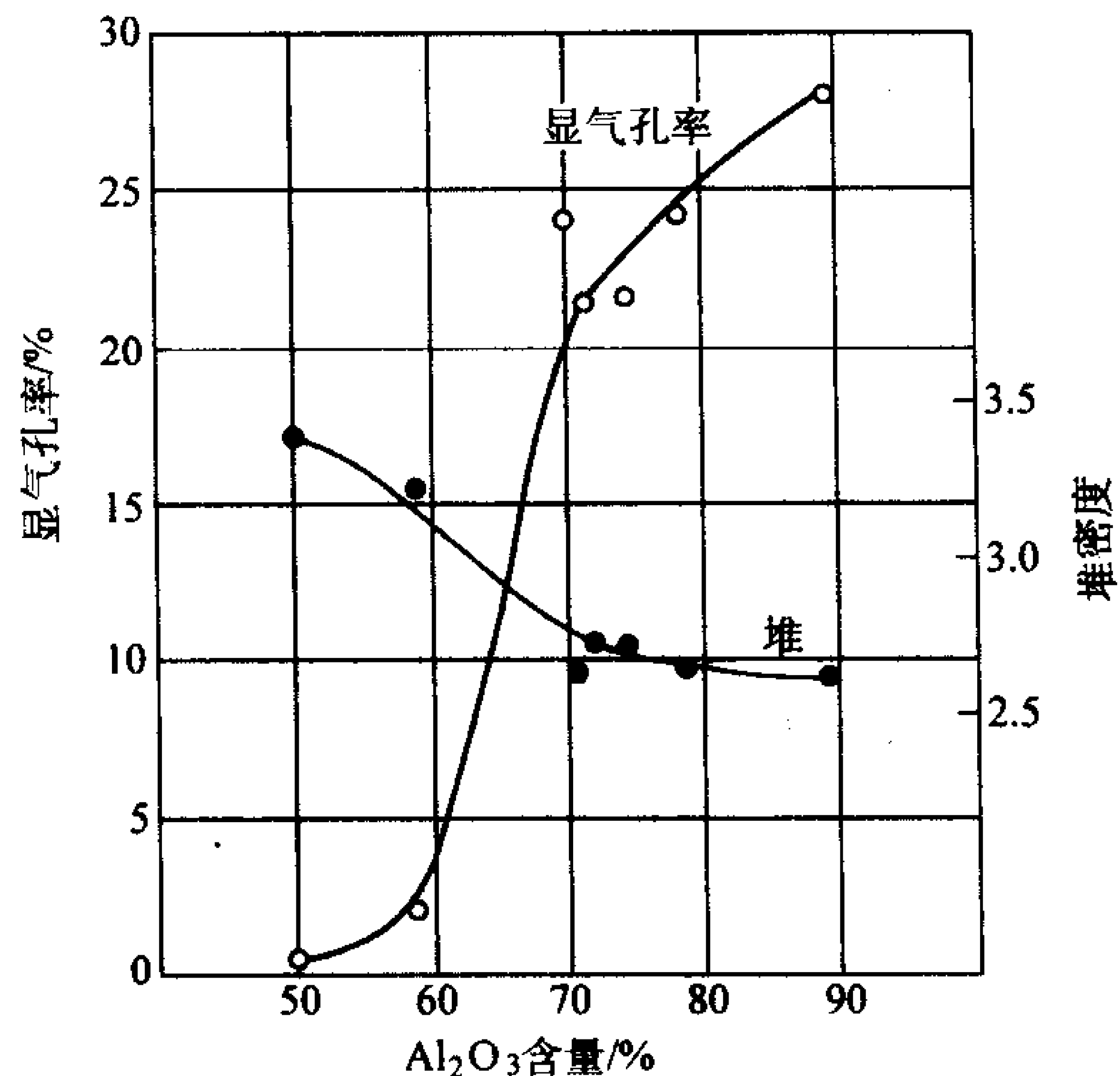


图 8.1-9　尖晶石的化学组成与致密程度

含铝原料可采用高铝矾土或工业氧化铝，含镁原料以轻烧氧化镁为最好，也可采用镁砂等。我国开发的中档尖晶石就是采用Ⅰ等高铝矾土和轻烧氧化镁为原料。镁铝尖晶石的理论化学组成 MgO：Al_2O_3 = 1：1（摩尔比）含 MgO28.3%、$Al_2O_3$71.7%，镁铝尖晶石是 MgO-Al_2O_3 二元系统相图中一个中间化合物属立方晶系，其熔点为 2 135℃。尖晶石与方镁石和刚玉存在着广泛的固溶区，在很大的范围内形成尖晶石固溶体。合成尖晶石以尖晶石为主晶相，富镁尖晶石还含有方镁石、富铝尖晶含有刚玉，当 Al_2O_3 含量很高时还会存在微量 β-Al_2O_3。合成尖晶石烧结性能与其化学组成有关，Al_2O_3 含量愈高烧结性能愈差，图 8.1-9 是经 1 800℃ × 30 min 烧结后，尖晶石的显气孔率、假密度与 Al_2O_3 含量的关系。从图中可见含 $Al_2O_3$50%（亦即 MgO 为 50%）以下的合成尖晶石烧结性能较好，有较低的显气孔率和较高的假密度。富镁尖晶石常用来制造方镁石-尖晶石砖，用于大型水泥窑。富铝尖晶石主要制造钢包浇注料，可增大钢渣黏性提高抗渣性。富镁尖晶石（MgO/Al_2O_3 > 1）结构较为致密，随着 MgO 含量的提高合成料的韧性增大，有利于制品热振稳定性的提高。因此合成尖晶石的 MgO/Al_2O_3 的配比应根据用途而定。

通常先将 MgO 原料与 Al_2O_3 原料进行共同粉磨，然后将经混合磨细的原料再压球或制成坯体，供烧结用。粉磨细度的提高可以促进烧结。

尖晶石的生成是 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 通过固定的氧晶格相互扩散，属反应烧结。纯尖晶石（MA）的烧结温度在 1 700℃以上，富镁或富铝尖晶石烧结温度可降低。MgO 与 Al_2O_3 形成尖晶石时会产生 8% 的体积膨胀，因此烧成时较难致密化，若要得到烧结良好的尖晶石熟料烧成温度应在 1 750 ~ 1 850℃。

为了降低合成尖晶石的烧结温度也可采用二步煅烧法，把混合料的坯体先在 1 350 ~ 1 500℃下煅烧，此时可有 85% ~ 90% 的尖晶石生成，晶格缺欠较多有较好的烧结活性，故经第一步煅烧后的料也称为活性尖晶石，而且尖晶石生成所产生的体积效应基本上已完成。再将其磨细制球或压坯二次煅烧至 1 700℃以上，由于活性尖晶石有极好热活性可得到理想的致密熟料。

我国自行开发的矾土基尖晶石，采用高铝矾土替代氧化铝，由于含有一定量的杂质，烧结温度有所降低，通常采用一步煅烧法，烧结温度 1 700 ~ 1 750℃。

电熔尖晶石一般采用煅烧氧化铝或工业氧化铝与轻烧氧化镁配料，多为富镁尖晶石。配合料先经压球或制坯，在电弧炉中熔融，熔炼温度约 2 200℃。

表 8.1-2 给出了合成尖晶石砂的技术条件。

表 8.1-2　合成尖晶石砂的技术条件

种类	牌号	化学成分/%			体积密度 /g·cm^{-3}	粒度组成	来源
		Al_2O_3	MgO	SiO_2			
烧结尖晶石砂	HWAS-75	74 ~ 76	22 ~ 24	≤0.20	≥3.25	0 ~ 30 mm 其中小于 1/ mm 者不得超过 5%	YB/T131
	HWAS-65	64 ~ 66	32 ~ 34	≤0.25	≥3.20		
	HMAS-50	49 ~ 51	47 ~ 49	≤0.35	≥3.25		
	MAS-58	58 ~ 62	28 ~ 32	≤4.00	≥3.00		
	MAS-54	54 ~ 56	34 ~ 36	≤3.50	≥3.15		
电熔尖晶石砂	A	56.62	41.61	0.93	3.52		企标
	B	60 ~ 62	36	< 2	3.30		企标

注：HMAS 为高纯镁铝尖晶石砂；MAS 为中档镁铝尖晶石砂（高铝矾土、轻烧氧化镁为原料）。

2) 合成镁铬砂　为了提高镁铬耐火制品化学矿物组成的均匀性和抗渣性，采取预先合成的镁铬砂代替镁砂加铬铁矿石的全部或部分配料来制作镁铬砖提高了制品的致密程度和强度。近年来玻璃熔窑蓄热室用镁铬砖有的要求 Cr_2O_3 ≥ 20% 的高铬配料（如美国托利多浮法技术）高铬含量的制品若采用镁砂和铬铁矿配料法，铬铁矿的加入量很大，制品烧结困难，故也采用合成镁铬砂的配料方法制作镁铬砖。

合成镁铬砂用镁质原料和铬铁矿作为原料，按照产品要求的 Cr_2O_3 含量进行配料，合成镁铬砂多采用电熔法。

3) 合成镁白云石砂　近年来发达国家为了解决镁铬砖使用过程中 Cr^{3+} 转变为 Cr^{6+} 对环境造成的污染，水泥窑用砖“无铬化”的途径之一是以烧结镁白云石砖代替镁铬砖，其主要原料是镁白云石砂。

白云石砂中的主要化学成分是 CaO 和 MgO，主要矿物为方钙石和方镁石。CaO 的化学活性比 MgO 大，极易与水化合产生粉化现象，因此提高白云石砂中 MgO 的含量，使方镁石成为主晶相，形成以方镁石为骨架、方钙石填充在方镁石骨架空隙间的结构，可以大大提高抗水性。CaO/MgO < 1（摩尔比）的白云石砂称为镁白云石砂。

合成镁白云石砂所采用的原料为镁质材料（菱镁矿、轻烧氧化镁、海水氢氧化镁等）和含钙材料（石灰、白云石等）。

合成镁白云石砂的化学成分即 MgO/CaO 可根据需要调配，当 MgO 含量为 75% 左右，CaO 为 23% ~ 25% 时烧结良好的镁白云石砂的体积密度约为 3.3 左右，且具有较好的抗水化性能。

为进一步提高镁白云石砂的抗水性，通常在白云石砂的生产配料中加入含硅的原料如蛇纹石、橄榄石等，使得煅烧过程中，白云石砂中的游离 CaO 转变成 3CaO·SiO_2（C_3S），提高白云石砂的抗水化性能，这类白云石砂称为稳定性白云石砂，也称抗水性白云石砂。

此外，也有在配料中加入少量铁磷等含氧化铁的物料，使之烧结后与 CaO 生成一定量的 2CaO·Fe_2O_3，且使其呈薄膜状包覆于 CaO 的颗粒表面，也有提高抗水性的作用，但提高有限，故此类砂也称半稳定性白云石砂。

4）合成莫来石　莫来石的化学式为 $3Al_2O_3\cdot 2SiO_2$ 属斜方晶系理论组成 Al_2O_3 71.8%、SiO_2 28.2%，天然莫来石矿物非常稀少，通常采用烧结或电熔的方法进行人工合成，合成莫来石是制作高性能耐火制品和复合窑具的重要原料。

图8.1-10给除了 Al_2O_3-SiO_2 二元系统的相图。从图中可以看出，莫来石为不一致熔化合物。当加热至1 810℃发生热分解，转变为 α-Al_2O_3 和液相。

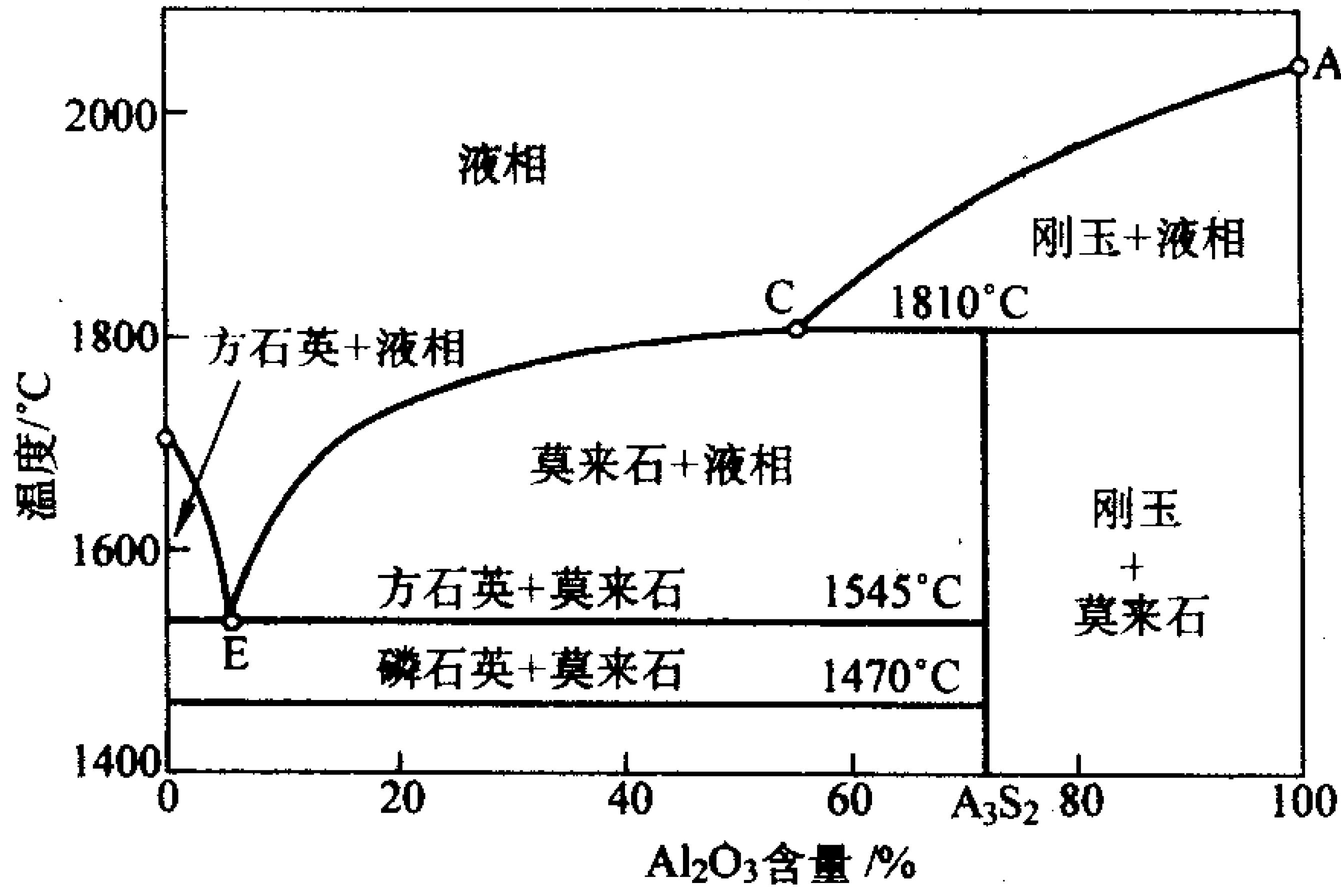


图8.1-10　Al_2O_3-SiO_2 系相图

合成莫来石按其 Al_2O_3 的含量不同可分为低铝莫来石、中铝莫来石和高铝莫来石以及锆莫来石，按合成工艺方法可分为烧结莫来石和电熔莫来石。合成莫来石的分类见表8.1-3。

合成莫来石所用的原料一般分为纯天然原料和工业原料与天然原料组合两种类型。天然原料有高铝矾土、蓝晶石、焦宝石、高岭土及硅石，工业原料有工业氧化铝、氢氧化铝等。通常低铝莫来石和中铝莫来石可由天然原料制得如高岭石、蓝晶石等。而高铝莫来石可采用天然精选矾土或以工业氧化铝与天然原料组合，如工业氧化铝加高岭土、蓝晶石、焦宝石等。合成莫来石用原料的典型成分见表8.1-4。

莫来石合成的方法可分为烧结法和电熔法。烧结法按照原料制备的方式又有干法与湿法之分，干法工艺是将配料共同粉磨，经压球或压坯后用回转窑或隧道窑烧成；湿法工艺是将配合料加水磨成料浆，再压滤脱水成为泥饼，真空挤泥成为泥段或泥坯再经烧成。

我国行业标准 YB/T5267“全天然料烧结莫来石”对采用天然原料合成莫来石的技术条件做出了规定（见表8.1-5），而采用工业原料合成的高纯莫来石尚无统一的标准表8.1-6列出了国内外此类产品的典型技术参数。

电熔莫来石是将配合料在电弧炉中熔融，莫来石是从熔体中冷却析晶而制得，其析晶过程与 Al_2O_3-SiO_2 系统相图的析晶过程相似。

我国电熔莫来石行业标准 YB/T104“电熔莫来石”有关技术条件见表8.1-7。与烧结莫来石相比较，电熔莫来石晶体发育完善晶粒大、缺陷少，晶体尺寸是烧结莫来石的数百倍，因此具有较好高温力学性能和抗侵蚀性能。

表8.1-3　合成莫来石的分类

合成莫来石	合成方法	主要成分含量/%			矿物相含量/%		举例
		Al_2O_3	SiO_2	ZrO_2	莫来石	其他	
低铝莫来石 中铝莫来石 高铝莫来石	烧结法	42～47 56～67 70～76	51～55 28～42 23～28	— — —	55～62 75～85 85～97	玻璃相、方石英 玻璃相 刚玉	煅烧高岭土 煅烧蓝晶石 高纯莫来石
中挡电熔莫来石 高档电熔莫来石 锆莫来石	电熔法	60～70 70～77 42～47	25～35 22～29 16～20	— — 30～37	80～90 85～96 50～55	玻璃相 刚玉 斜锆石、玻璃相、刚玉	

表8.1-4　合成莫来石用原料的典型成分

原料名称	化学成分/%								
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	LOI
工业氧化铝（1）	97.51	2.32	0.09	0.04	微	0.03	—	0.29	0.33
工业氧化铝（2）	97.68	0.03	0.01	—	—	—	微	0.05	1.74
工业氧化铝（3）	>99	—	0.06	<0.01	—	—	—	—	—
工业氧化铝（4）	96.75	0.13	0.21	0.11	0.11	0.12	—	0.02	—
氢氧化铝（1）	66.71	0.10	微	微	微	微	微	0.50	32.10
氢氧化铝（2）	68.80	—	—	—	0.01	—	—	0.40	34.70
苏州高岭土（1）	37.60	47.69	0.31	—	0.19	0.06	—	0.03	14.06
苏州高岭土（2）	37.50	49.70	—	—	—	—	—	—	11.66
焦宝石生料	39.59	44.36	1.25	0.63	—	0.18	—	—	13.81
硅石（1）	5.17	92.50	0.47	0.14	0.09	0.04	1.59	0.05	0.34
硅石（2）	0.48	99.03	0.15	0.02	0.08	0.08	0.02	0.06	—
高纯硅石	<0.05	99.88	<0.01	<0.01	<0.08	<0.06	<0.01	<0.06	0.05
熔融石英	—	≥99	—	—	—	—	—	—	—
精选铝矾土	59.86	21.82	0.25	7.52	0.04	0.18	0.03		15.02
铝矾土	89.50	4.50	1.20	3.51	0.10	0.25	0.06	0.32	0.24
蓝晶石	33.65	59	0.07	1.70	0.32	—	0.28	0.20	4.78

表 8.1-5　全天然铝矾土精矿烧结莫来石

牌号	等级	化学成分/%				体积密度/g·cm^{-3}	显气孔率/%	耐火度/℃
		Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	R_2O			
M73	一级品 二级品 三级品	>73～79 <73～79 <73～79	<2.0	<0.6 <0.8 <1.0	<0.2 <0.3 <0.3	≥2.85 ≥2.80 ≥2.75	<3 <5 <10	≥1790
M70	一级品 二级品 三级品	>73～79 <73～79 <73～79	<2.0	<0.6 <0.8 <1.0	<0.2 <0.3 <0.3	≥2.80 ≥2.75 ≥2.70	<3 <5 <10	≥1790
M65	一级品 二级品 三级品	65～70 65～70 65～70	<2.0	<0.6 <0.8 <1.0	<0.2 <0.3 <0.3	≥2.75 ≥2.70 ≥2.65	<3 <5 <10	≥1 790

表 8.1-6　国内外高纯烧结莫来石的典型性能

产地		中国		日本					德国	英国
		JD	SD	A-1	A-2	A-3	B-1	B-2	M72	KCM
化学成分/%	Al_2O_3	74.79	76.24	71.98	76.88	77.60	70.00	73.00	72.50	73.78
	SiO_2	22.90	21.60	27.00	21.69	21.32	28.10	25.10	26.00	24.35
	Fe_2O_3	0.55	0.74	0.30	0.70	0.30	0.90	0.80	0.20	0.53
	TiO_2	0.35	0.32	0.16	0.11	0.11	0.10	0.10	0.30	0.13
	CaO	0.14	0.23	0.04	0.15	0.10	0.01	0.20	0.20	0.01
	MgO	0.51	0.17	0.08	0.04		0.30	0.20	0.10	0.12
	K_2O	0.42	0.17	0.27	0.25	0.24	0.26	0.23	0.60	0.80
	Na_2O	0.18	0.41	0.21	0.12	0.09	0.30	0.31		0.17
	LOI	0.27	—	0.04	—	—	0.20	0.20	—	—
体积密度/g·cm^{-3}		0.85	1.85	0.72	1.82	0.82	1.79	2.86	2.85	2.89
显气孔率/%		3.0	3.0	3.3	3.4	5.9	0.5	0.5	1.5	3.0
刚玉/%		5	—	0.42	10.36	11.59	0	5	—	—
莫来石/%		94	—	98.04	92.34	91.28	91	83	—	—
玻璃相/%		微量	—	1.54	—	—	9	7	—	—

表 8.1-7　电熔莫来石的技术条件

项目		指标	
化学成分%	Al_2O_3	70～77	60～70
	SiO_2	22～29	25～35
	TiO_2	≤0.1	≤2.0
	Fe_2O_3	≤0.2	≤0.8
	Na_2O+K_2O	≤0.4	≤0.5
体积密度/g·cm^{-3}		≥2.9	≥3.00
显气孔铝/%		≤5	≤45
耐火度/℃		≥1 850	≥1710

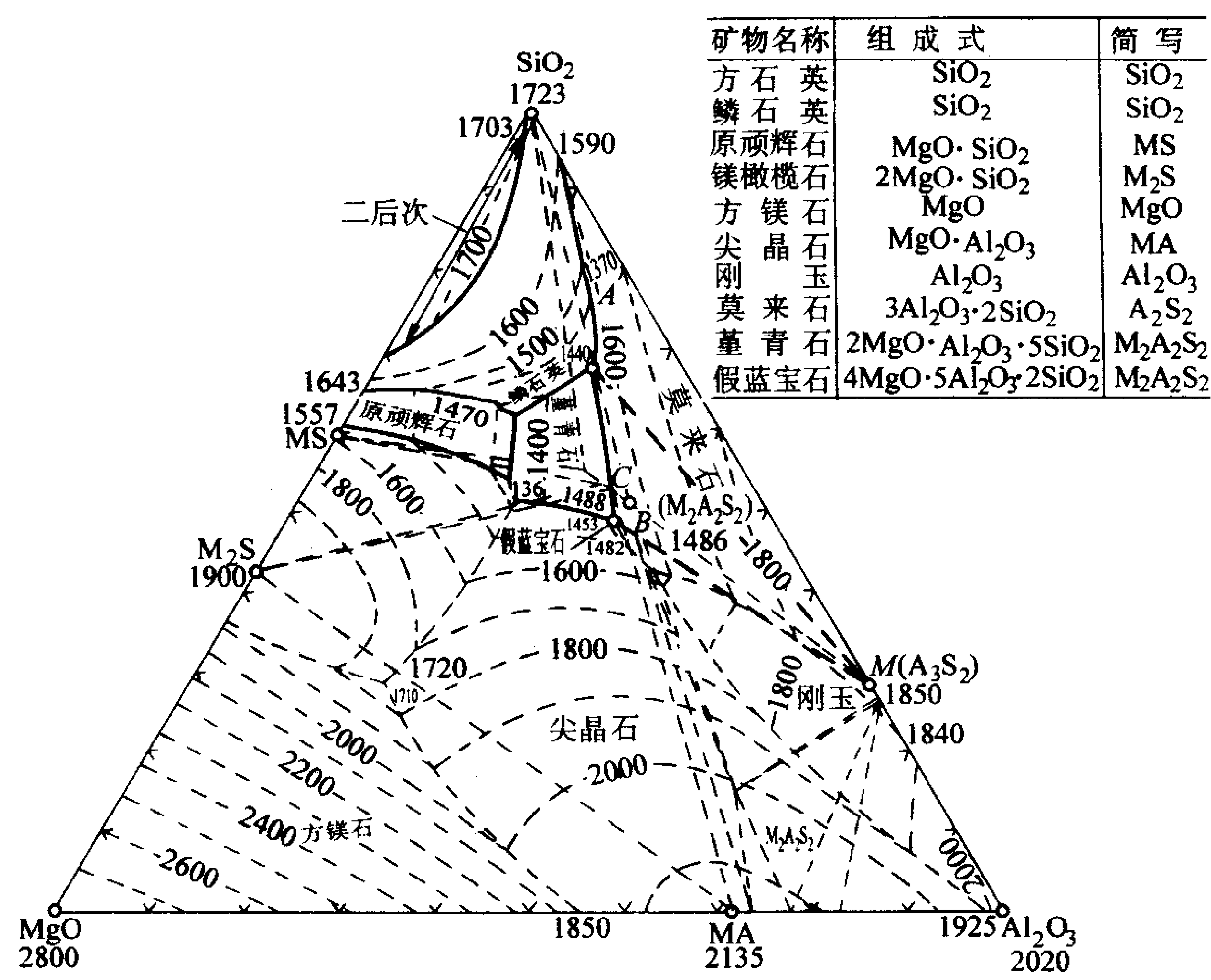
注：产品粒度小于 0.088 mm 时，M75 中的 Fe_2O_3≤0.5%，M70 中的 Fe_2O_3≤1.2%。

5）合成堇青石　堇青石是一种低热膨胀系数的矿物，化学式 $MgO\cdot2Al_2O_3\cdot5SiO_2$，理论化学组成为：MgO 13.7%、$Al_2O_3$ 34.9%、SiO_2 51.4%。属斜方晶系，各向异性。由于堇青石晶体结构中的离子排列不紧密，晶格内有较大的空隙，因此沿晶轴的热膨胀系数都不大，25～1 000℃沿 *a* 轴为 2.90×10^{-6}/℃、沿 *c* 轴方向为 -1.10×10^{-6}/℃。合成堇青石是多晶的结构，加热时 *a* 轴方向的正膨胀要补偿 *c* 轴方向的负膨胀，故宏观表现出的膨胀系数较低，在 25～1 000℃的范围内一般为 1.5×10^{-6}/℃左右，是一种典型的低膨胀材料。但是堇青石分解温度较低（1 460℃）严格讲并不属于耐火材料的范畴，由于其热膨胀系数低的特征，与莫来石复合制作高热震稳定性的窑具是合成堇青石的主要用途。

天然堇青石是由富含铝镁的岩石变质而成，常见于角岩及结晶片岩中，在火成岩中也有发现。但是具有开采价值的天然堇青石矿床很少。堇青石有三种变体：*α* 型为天然产高温型堇青石；*β* 型为天然低温型，加热至 1 000～1 050℃转变为 *α* 型；*μ* 型为介稳定相是在 850～950℃由反玻璃化合成而得到。人工合成的堇青石属高温型，但是与天然产的高温型即 *α* 型堇晶石在晶体光学性上有显著区别，前者为六方对称单轴负光性而后者（天然产 *α* 型）为二轴性假六方晶，具有较大的光轴角。

合成堇青石一般是采用高岭土或黏土与含镁原料（如滑石、绿泥石、菱镁矿、蛇纹石等）。按照 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统相图（图 8.1-11）所示堇青石的组成点 *C*，处于由磷石英-堇青石-莫来石的共熔点 *A* 与假蓝宝石-堇青石-莫来石的共熔点 *B* 和莫来石组成点 *M* 所组成的三角形之中，因此合成堇青石的配料点应选择 *AM* 连线之下、*BM* 连线之上的区域内，只要配料组成点在堇青石的组成点（Al_2O_3 34.9%、MgO 13.7%、SiO_2 61.4%）附近都能得到以堇青石为主晶相的合成料。为了提高合成堇青石料的使用温度希望合成料中含有一定量的莫来石相，形成堇青石-莫来石复合相、玻璃相越少越好，配料组成点最好位于堇青石与莫来石 *M* 的连线 *CM* 上（图 8.1-11），配料点越靠近莫来石 *M* 点合成料中

的莫来石相越多，熟料的抗折强度也越大，但热膨胀系数也越高，因此配料点的确定要考虑实际使用要求。



矿物名称	组成式	简写
方石英	SiO_2	SiO_2
鳞石英	SiO_2	SiO_2
原顽辉石	$MgO \cdot SiO_2$	MS
镁橄榄石	$2MgO \cdot SiO_2$	M_2S
方镁石	MgO	MgO
尖晶石	$MgO \cdot Al_2O_3$	MA
刚玉	Al_2O_3	Al_2O_3
莫来石	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	A_3S_2
堇青石	$2MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$	$M_2A_2S_5$
假蓝宝石	$4MgO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	$M_4A_5S_2$

图 8.1-11　MgO-Al_2O_3-SiO_2 系平衡相图

此外，由于工业上合成堇青石熟料都会存在或多或少的玻璃相，而玻璃相的成分又对其热膨胀系数及高温性能影响很大。玻璃相的成分点若接近 MgO-Al_2O_3-SiO_2 系统相图（图 8.1-11）中 1 365℃低共熔点的组成（$MgO = 25.0\%$、$Al_2O_3 = 21.0\%$、$SiO_2 = 54.0\%$）和 1 355℃最低共熔点的组成（$MgO = 20.3\%$、$Al_2O_3 = 18.3\%$、$SiO_2 = 61.4\%$）时其玻璃相的热膨胀系数（25～600℃）可达 5.4×10^{-6}℃$^{-1}$。若将玻璃相中 SiO_2 的含量提高其热膨胀系数会降低很多，而且高硅玻璃相出现液相的温度也大大提高。图 8.1-12 为玻璃体的热膨胀与成分的关系曲线图。从图中可见玻璃体的热膨胀率随着 SiO_2 含量增加而降低，因此在合成堇青石配料时增加 SiO_2 含量，使玻璃相的成分脱离 MgO-Al_2O_3-SiO_2 相中的低硅堇青石区域也是提高性能的途径之一。合成堇青石常用的原料组合见表 8.1-8。

表 8.1-8　合成堇青石常用原料组合

含 MgO 原料	其他原料	烧成温度/℃	特点
滑　石	高岭土，氧化铝	1 390	最常采用的原料组合
	矾土，黏土	1 380	价格便宜，但熟料颜色为淡黄色
绿泥石-滑石	高岭土或黏土	1 350	价格便宜，配料简单
绿泥石	高岭土或黏土	1 330	合成温度低，价格便宜
蛇纹石	高岭土或矾土	1 350	熟料使用温度较低
镁制黏土	高岭土，矾土	1 390	价廉，熟料呈淡黄色
菱镁矿	高岭土，石英砂	1 400	质纯，合成温度高，烧结范围窄

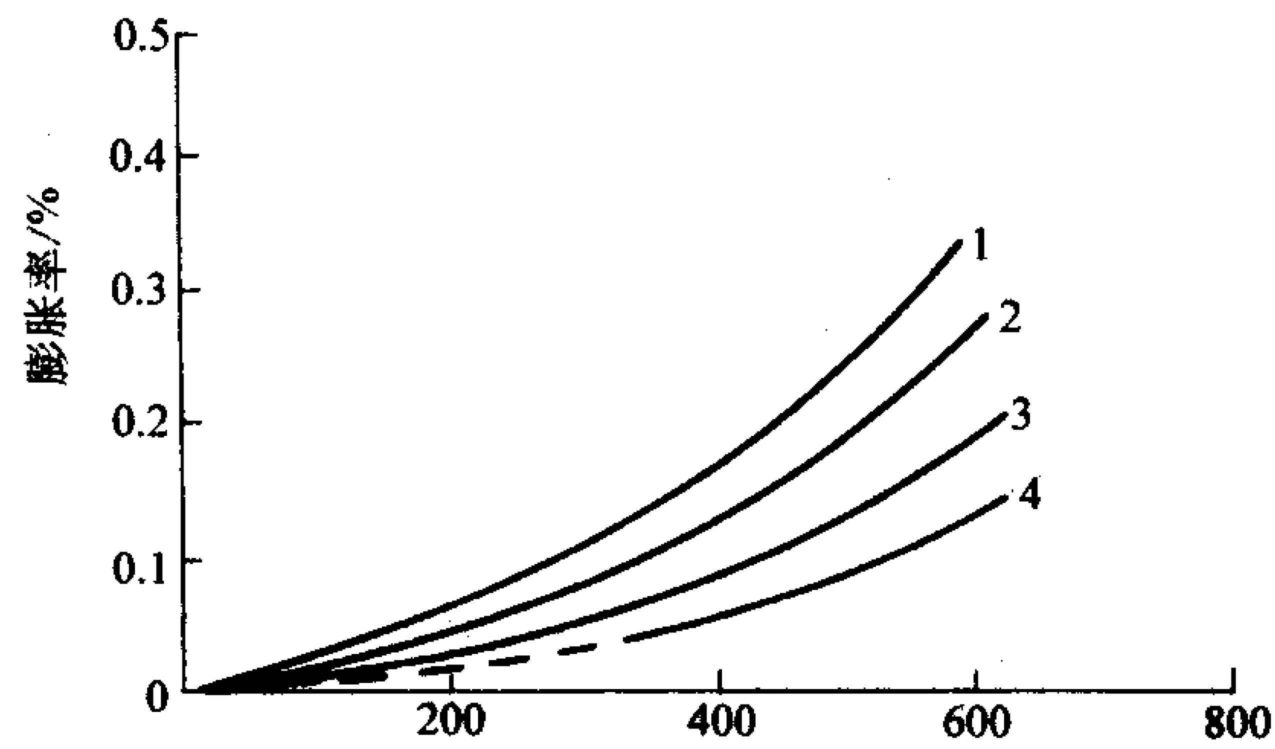


图 8.1-12　MgO-Al_2O_3-SiO_2 系玻璃体热膨胀曲线
1—相当于 1 365℃低共熔点；2—相当于 1 355℃最低共熔点；
3—M:A:S = 1:1:4；4—M:A:S = 1:1:6

合成原料的制备首先是配合料混合磨细和制坯，有三种方法：干法和半干法压坯、湿法（加水）磨成料浆再经滤泥真空挤出泥坯、两步法先按湿法挤出泥坯经 1 000℃轻烧再干法磨细压坯。干法工艺不能保证原料的细度和均匀度。湿法工艺比较常用，但堇青石的各向异性在挤出工艺合成的坯体中表现明显，以滑石等层状物料为原料时在挤出时沿挤出轴方向产生定向排列现象，堇青石结晶方向取决于滑石的定向排列，其热膨胀系数（25～1 000℃）平行于挤出方向为 0.7×10^{-6}/℃、垂直于挤出方向为 1.9×10^{-6}/℃。因此要求较高的高纯料可采用两步法，虽然两步法工艺复杂成本高却可得到高致密度的合成料。

合成堇青石的烧成温度与原料组合种类与纯度有关，堇青石的生成温度虽然较宽（1 050～1 350℃）但烧结温度范

围较窄仅为 30℃，因此为获得烧结良好的合成堇青石对如何扩大其烧结范围作了大量的研究，根据目前的情况较为有效的措施有三种：第一种方法是外加剂法，以锆英砂、$BaCO_3$、$PbSiO_3$ 等为外加剂，如加入 15%～30% 的锆英砂可将烧结范围扩大至 60℃。第二种方法是上述的两步法工艺，也可将烧结范围扩大到 40～60℃。第三种是最为可行的方法即堇青石晶种法，在配合料中加入一定量已合成好的堇青石作为晶种，在烧成时晶种可在偏高岭土分解后即与 MgO 在 1 220℃就形成堇青石，防止了偏高岭石分解转变为莫来石的发生，晶种法可使烧成坯体的收缩率降低，膨胀系数下降，同时能降低烧成温度。

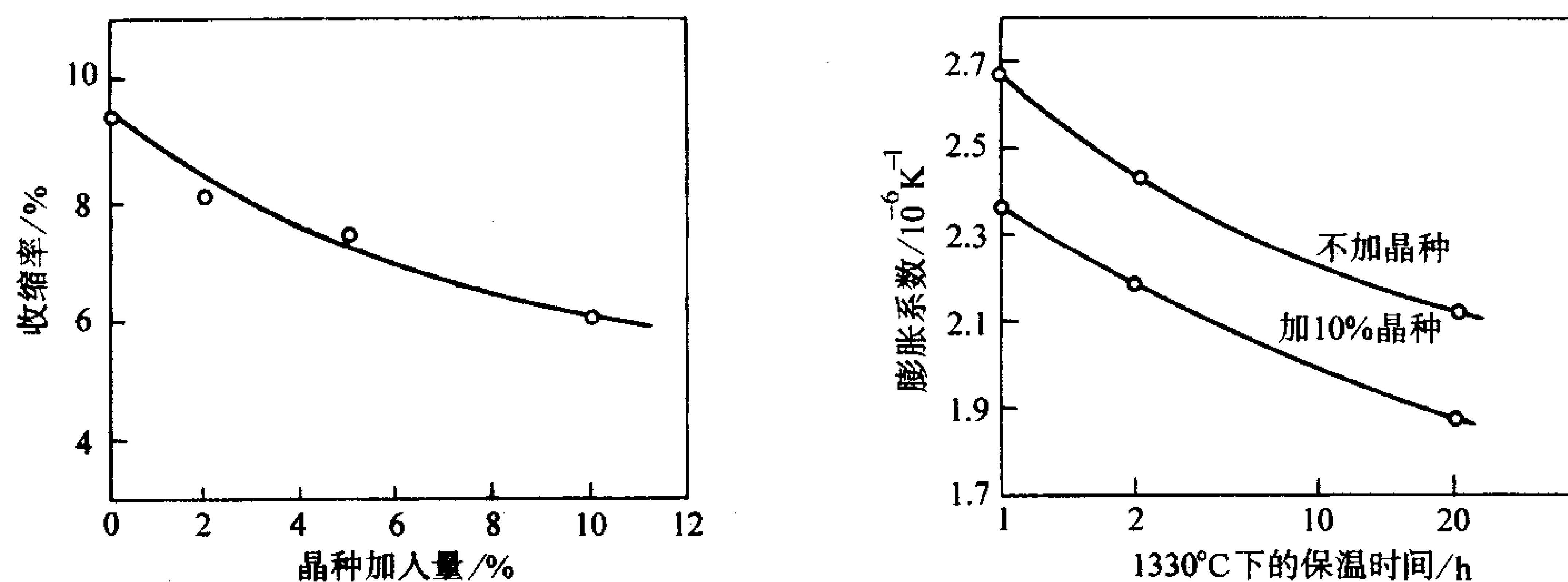


图 8.1-13 晶种对堇青石烧结性能的影响

合成堇青石也可采用电熔法，即将原料置于电弧炉熔融成液态，经冷却保温析晶，再将析晶后的熔块破碎。电熔法制得的合成料结构致密，体积密度可达 2.35 g/cm^3，且避免了烧结合成堇青石结构多孔、脆性大、耐化学侵蚀能力差的缺点，可以作为要求极高的环境保护装置中如汽车尾气及废水等治理装置的过滤板、催化剂载体材料。表 8.1-9 列举了合成堇青石的性能。

表 8.1-9 堇青石熟料的典型性能

产地		中国	中国	中国	日本	美国	法国
含镁原料		滑石	镁质黏土	滑石	未知	未知	绿泥石-滑石
化学成分/%	Al_2O_3	36～38	32～34	34.4	35～40	32.0	30.8
	SiO_2	45～47	46～48	49.4	45～50	49.0	53.7
	MgO	11～14	12～14	13.3	10～15	17.0	9.6
	Fe_2O_3	<0.8	<1.5	0.9	—	0.4	1.6
合成方式		烧结法	烧结法	烧结法	烧结法	电熔法	回转窑
堇青石含量/%		90	92	—	95	90	80①
体积密度/g·cm^{-3}		1.95～2.0	1.9～1.95	0.88	—	1.35	2.01
显气孔率/%		6～10	4～8	—	3.3	—	8.6
膨胀系数/10^{-6}K^{-1}（温度区间/℃）		1.8（1 000）	0.6（1 000）	1.1（1 000）	0.1～0.2（1 000）	2.3（700）	2.3（1 000）

① 其余物相为莫来石 7%～8%，玻璃相 10%～15%，石英少量。

6）赛隆（Sialon） 20 世纪 70 年代国外研究和开发了赛隆（Sialon）材料，自 80 年代以后我国对该材料也进行了大量的研究开发工作。

赛隆是 Al、O 固溶到 Si_3N_4 中形成的固溶体，化学式为 $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$，即 Si_3N_4 中部分的 $[Si_3N_4]^{8-}$ 四面体中氮 N^{3-} 用氧 O^{2-} 取代的同时为了保持电中性，硅 Si^{4+} 用铝 Al^{3+} 代替，形成的结晶态或玻璃态物质称为赛隆。在赛隆中阴、阳离子的比例仍保持 4:3 的关系，化学式中 Z 即为单位晶胞内 A^{3+} 取代 S^{4+} 或 O^{2-} 取代 N^{3-} 的数目，大多数情况下 Z 在 3 以下。

赛隆属于 Si-Al-O-N 四元系统，具有由（Si、Al）$_3$（O、N）$_4$ 四面体组成的连续骨架结构，其近似状态图见图 8.1-14，合成的赛隆不是一相有如下几种。

① β′-Sialon β′-Sialon 是赛隆中最普遍也是最重要的 Sialon 相。它是 β-Si_3N_4（高温相）中的 Si、N 被 Al、O 部分取代而形成的相。β′-Sialon 的物理性质与 Si_3N_4 相似，具有硬度高、耐高温、热膨胀系数低、热振稳定性好、耐化学侵蚀能力强、抗氧化性也较强的优点，β′-Sialon 的性质与 *Z* 值有关，*Z* 值增大则晶胞尺寸增大，键强减弱，其他物理性能随之降低，因此为了保证 β′-Sialon 的性能 *Z* 值一般不超过 3，*Z* 值是合成 β′-Sialon 的关键参数。通常合成的赛隆就是 β′-Sialon。

② O′-Sialon 是 Si_2N_2O 的固溶体，与 β′-Sialon 的形成机理相同，也是 Si_3N_4 中的 Si、N 被 Al、O 所取代，化学式为 $Si_{2-x}Al_xN_{2-x}O_{1+x}$，其中 $0<X<0.2$。从 O′-Sialon 组成的化学式中可见与 β′-Sialon 不同之处是 O′-Sialon 中的 O 和 Al 的数目不同，O 是 Al 的数目加 1。

③ X-Sialon 也称 X 相，是富含 SiO_2 的赛隆固溶体。

④ 镁赛隆、钇赛隆 Mg、Y、La 等金属离子也可进入 Sialon 的晶格，形成镁赛隆（Mg-Si-Al-O-N）和钇赛隆（Y-Si-

Al-O-N）等。

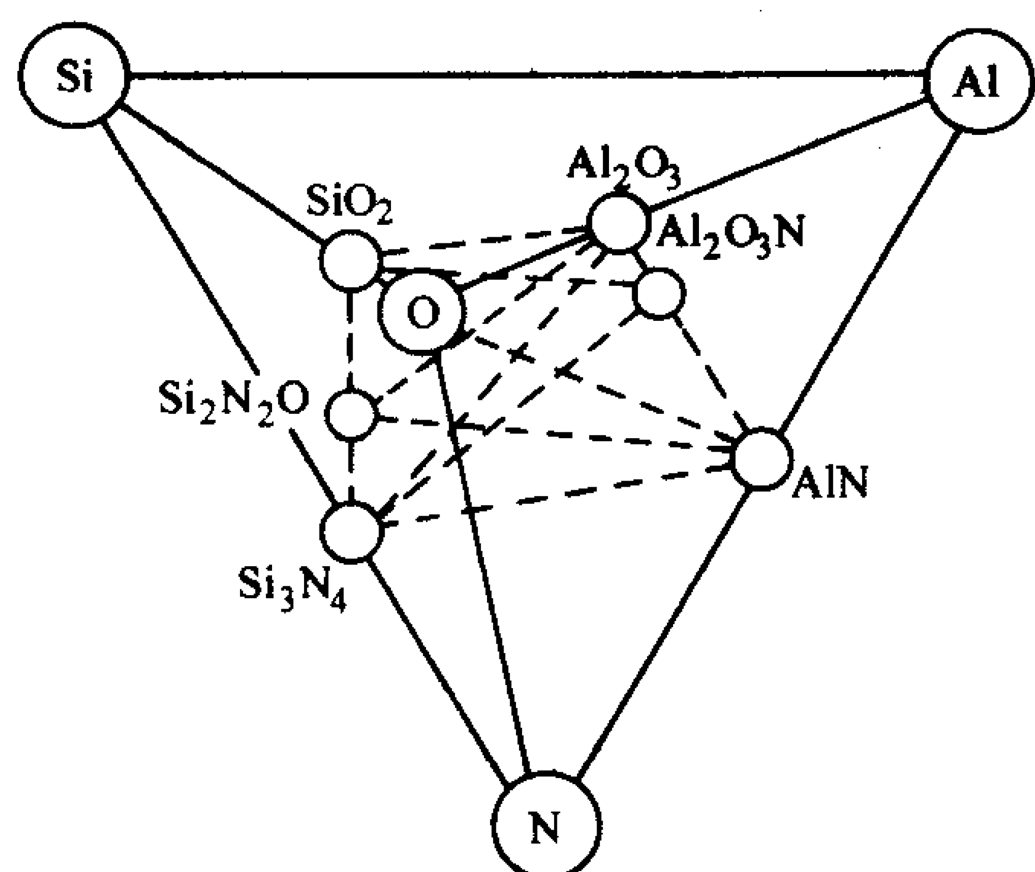
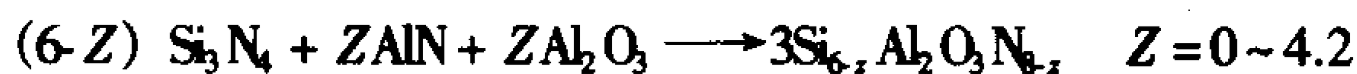


图 8.1-14　Si-Al-O-N 状态图

⑤β′-Sialon 的合成

（a）高温固相反应法　从 Si-Al-O-N 状态图 8.1-12 可知，赛隆是由 Si_3N_4-AlN-Al_2O_3-SiO_2 化合物组成。把 Si_3N_4、AlN、Al_2O_3 粉末或 Si_3N_4、SiO_2 和 Al_2O_3 粉末或 SiO_2、铝和硅的氮化粉末在 1 700℃下烧结可制得 Sialon。

β′-Sialon 单相固溶体是用细分散的纯 Si_3N_4、AlN 和 Al_2O_3 为原料在高温下烧结，此时等物质的量的 AlN 和 Al_2O_3 固溶到 β-Si_3N_4 中去形成 β′-Sialon，合成反应如下式：

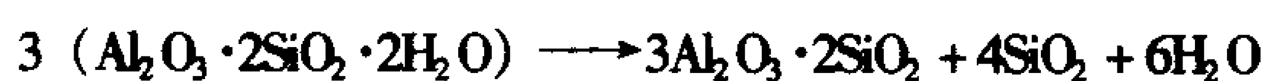


$$(6-Z)\ Si_3N_4 + Z AlN + Z Al_2O_3 \longrightarrow 3Si_{6-Z}Al_ZO_ZN_{8-Z} \quad Z = 0 \sim 4.2$$

高温固相反应法得到的 β′-Sialon 性能优越，但需要预先合成 Si_3N_4、AlN，此法由于成本高难于推广。

（b）碳热还原和氮化法　此方法采用天然原料，生产成本低，是耐火材料基质料的主要生产法。以高岭土为主要原料，经-还原氮化而制得 β′-Sialon。高岭土的主要矿物为高岭石，化学式为 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$，以碳为还原剂在高温下氮化，反应如下：

高岭石分解成莫来石和 SiO_2



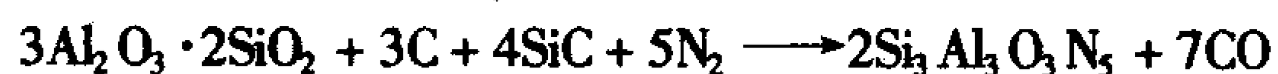
$$3(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O) \longrightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 4SiO_2 + 6H_2O$$

分解出的 SiO_2 被碳化还原反应生成碳化硅



$$4SiO_2 + 12C \longrightarrow 4SiC + 8CO$$

最后在出现液相和通氮气的条件下，莫来石被 SiC 和 C 还原并氮化生成 X 相和 β′-Sialon。



$$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 3C + 4SiC + 5N_2 \longrightarrow 2Si_3Al_3O_3N_5 + 7CO$$

因天然高岭土中含有杂质，故碳粉的用量应略高于理论值。铁粉、氧化铁及其盐类能提高上述反应的速率，增加氮也有利于上述反应进行，但流速不宜过快否则会有 15R-Sialon 和 AlN 产生，氮化还原的温度以 1 420℃为宜，温度过高会有 SiC 产生。采用还原氮化法生产 β′-Sialon 也可用其他天然原料如铝矾土、叶蜡石等。

合成 β′-Sialon 除上述两种方法外还有铝热还原氮化合成法，采用铝粉及非晶态氧化硅为原料。此法合成的 β′-Sialon 通常作为热压陶瓷制品，因成本较高不宜作为耐火材料的原料。

赛隆与 β-Si_3N_4 相比热膨胀系数更低、热振稳定性更好、抗氧化能力更强。由于赛隆是一种组成范围很宽的固溶体故其烧结性比 Si_3N_4 也更容易，因此可以用无压烧结的赛隆代替热压烧结 Si_3N_4 制作耐磨的陶瓷部件如金属压延和拉丝的磨具、切削刀具、轴承等。

赛隆在耐火材料领域主要作为结合相，用来结合 SiC 制作赛隆结合碳化硅制品，这种制品与 Si_3N_4 结合 SiC 相比较，对熔融碱、盐及铁有更强的抵抗能力、抗氧化能力也更好。赛隆结合碳化硅制品成功地用于高炉的炉身与炉腹和陶瓷窑炉中的窑具。

赛隆结合刚玉是近年来发展起来的技术，可以大大降低刚玉制品的烧结温度（可降低 250～300℃）并能显著提高热震稳定性。

7）合成钛酸铝　钛酸铝的化学式为 Al_2TiO_5 或 $Al_2O_3 \cdot TiO_2$，属斜方晶系，理论组成为 Al_2O_3 56.1%、TiO_2 43.9%，是 Al_2O_3-TiO_2 二元系统中惟一的二元化合物。其熔点为 1 860℃，0～1 000℃热膨胀系数仅为 1×10^{-6}/℃，抗热振参数 $R = \frac{\sigma_\xi (1-\gamma)}{E_a}$ 高达 1 400K，远远高出已知的常规陶瓷与耐火材料，是一种有发展前途的高熔点低膨胀材料。

钛酸铝的分解及其稳定　钛酸铝作为高熔点低膨胀材料其致命的弱点是在 750（或 850）～1 300℃的温度区间内极不稳定，易分解为刚玉和金红石，此分解现象在 1 100℃时最为剧烈，分解后就失去其低膨胀的特性。因此稳定钛酸铝使其不发生分解以保持低膨胀的特性，是钛酸铝材料能否具有实际应用价值的关键。

对钛酸铝的分解国外早在 20 世纪 50 年代就有人进行了研究，目前绝大多数研究者对钛酸铝分解原因的解释是由于 Al^{3+}、Ti^{4+} 离子的尺寸比其所占据的八面体空间小得多，Al^{3+}、Ti^{4+} 被周围粒子的束缚较弱，有较大的运动可能性及运动空间，当温度升高时，Al^{3+}、Ti^{4+} 离子获得能量而热振动加剧，就有可能脱离其他粒子的束缚而离开在晶格中的平衡位置，使原来的八面体产生畸变和破坏，分解为金红石和刚玉。目前稳定钛酸铝延缓其发生热分解的办法有如下两种。

在钛酸铝中加入少量离子半径比 Al^{3+}（0.057 nm）、Ti^{4+}（0.064 nm）大的金属离子，取代部分 Al^{3+} 和 Ti^{4+} 而进入铝氧八面体中心时，加入的金属离子在晶格中平衡位置振动的空间相对较小，受到的束缚较强，温度升高时，由于结合较紧密不易脱离平衡位置，因此外加半径较大的金属离子对钛酸铝的晶格起到稳定的作用。另一方面外加的添加剂与钛酸铝形成固溶体存在于钛酸铝晶界时，改变了晶界的结构和性质，在钛酸铝的分解温度范围内，钛酸铝晶粒受到包裹晶粒的压力，使钛酸铝晶格受到压缩，Al^{3+}、Ti^{4+} 所占据的铝氧八面体的空间减少，热运动受到限制约束力增强，分解困难，因而稳定性提高。

常用的稳定剂为 MgO、ZrO_2、Fe_2O_3、Cr_2O_3 等。实验表明不加稳定剂的钛酸铝在 1 100℃下大部分分解（分解率 > 50%）为金红石和刚玉，而加入 5% MgO 后 1 100℃ × 9 h 热处理而不分解。加入 1% ZrO_2 后经 1 100℃ × 9 h 也未发现分解。

当对钛酸铝的低膨胀特性要求不是太高时，可以制成钛酸铝复合原料来提高稳定性和强度。钛酸铝可与莫来石、刚玉、堇青石、碳化硅等制成复合材料。其中与莫来石复合最为常见，不同形状的莫来石晶体（粒状、片状）添加到钛酸铝中均能有效抑制钛酸铝晶体的高温分解，粒状莫来石的效果最为明显。莫来石的添加量是影响抑制效果的重要因素，随加入量的增多抑制分解效果增强，一般莫来石加入量在 30%左右较好，最多不宜超过 50%。

莫来石抑制钛酸铝分解的原因是加入莫来石后，在莫来石和钛酸铝晶界上生成了部分固溶体，细小的莫来石晶粒包

围在钛酸铝晶体周围，在烧结过程中由于热膨胀性的差异，对钛酸铝晶粒产生巨大压应力，因而起到抑制钛酸铝晶格畸变和稳定晶格的作用。另外在高温烧结时，莫来石中的 SiO_2 成分扩散进入钛酸铝的晶格中，也能抑制钛酸铝的分解。美国康宁（CORNING）公司开发的钛酸铝-莫来石蜂窝基陶瓷，热膨胀系数（25～1 000℃）为 2.1×10^{-6}/℃，1 100℃×500 h 分解率不大于5%。中国建筑材料科学研究院在20世纪90年代研制出的钛酸铝-莫来石复合材料，莫来石加入量14%～41%，热膨胀系数（20～1 000℃）（1.4～2.5）$\times10^{-6}$/℃，1 100℃×500 h 分解率小于5%，1 100℃×1 000 h 分解率<10%。

钛酸铝的合成方法很多，可分为固相法、液相法和气相沉积法。作为耐火材料级的钛酸铝原料应选用易得的原料、简单的工艺，因此常用氧化铝粉和钛白粉为原料（或用高铝矾土与钛白粉），共同粉磨、压坯烧成。混磨最好采用湿法，细度要求小于325目。混磨时加入添加剂（如 MgO、ZrO_2、SiO_2 等），混磨料压坯后在1 450～1 550℃烧成，烧成过程中约产生14%左右的收缩。也可采用二步煅烧法即先将配好的原料（氧化铝粉、钛白粉、添加剂）在1 150℃左右预烧，将预烧料破碎、细磨后按一定比例加到配合料（生料）中压坯成型进行第二步煅烧。二步煅烧可以降低烧成温度50～100℃并可大幅度提高合成料的强度。

8）电熔提纯材料　一些天然材料往往由于含有某些不希望有的化学成分及杂质而降低了使用的价值，为了除掉无用的化学成分和杂质，在材料加热和熔融的过程采取一些相应的技术措施可以得到较为理想的熟料。

①高铝矾土制取电熔刚玉（亚白钢玉或矾土基刚玉）

电熔刚玉是耐火材料和磨具磨料广泛使用的一种原料，其主晶相为 α-Al_2O_3，具有优良的高温性能。电熔刚玉的主要品种有电熔白刚玉、致密电熔刚玉、电熔棕刚玉等。电熔白刚玉和致密电熔刚玉的原料是煅烧氧化铝或工业氧化铝，Al_2O_3 含量分别为99%和98%以上，由于采用工业原料成本较高。电熔棕刚玉是以高铝矾土为原料以碳素材料为还原剂，同时加入铁屑作为澄清剂与被还原的 SiO_2 形成硅铁沉降至炉底，电熔棕刚玉在熔炼过程中有一定的提纯作用，Al_2O_3 含量一般在94.5%以上，杂质并未完全去除故含有六铝酸钙、钙斜长石、金红石、玻璃相等，一般作为磨料和要求不太高的耐火材料。

我国有蕴藏丰富的铝矾土资源，为了充分发挥我国的资源优势，以高铝矾土为原料通过电熔提纯法制取高氧化铝含量的电熔刚玉近年来已获得成功，开创了一条我国特有的低成本生产较高纯度电熔刚玉的新途径。矾土基电熔刚玉可部分或全部取代工业铝氧为原料的电熔刚玉制造耐火材料，为耐火材料工业开辟了更为丰富的原料来源。

（a）电熔提纯（净化）原理　天然铝矾土中除含有 Al_2O_3 和 SiO_2 外还含有 TiO_2、Fe_2O_3、CaO、MgO、K_2O、Na_2O 等杂质，电熔铝矾土制取刚玉的提纯过程就是将除 Al_2O_3 外的其他氧化物还原成金属合金而分离出去的过程。从各氧化物的标准生成自由能 $\Delta G^\ominus$ 与温度 T 的关系图（见图8.1-15）可以看出所有的金属氧化物的生成自由能 $\Delta G^\ominus$-T 线都是随着温度升高而升高，只有 CO 的生成反应的 $\Delta G^\ominus$-T 线随温度升高而下降，并与所有的金属氧化物生成反应的 $\Delta G^\ominus$-T 线相交，理论上可以认为各氧化物在一定温度下都可被 CO 还原。由热力学原理可知 $\Delta G^\ominus$ 越大该氧化物越不稳定，各氧化物 $\Delta G^\ominus$-T 线与 CO$\Delta G^\ominus$-T 线的交点处温度可视为该氧化物被还原的初始温度，铝矾土中的 Fe_2O_3、K_2O、Na_2O、SiO_2、TiO_2、MgO 被碳还原成金属 Fe、K、Na、Si、Ti、Mg 的开始温度分别为720℃、750℃、980℃、1 530℃、1 650℃和1 830℃，而 Al_2O_3 被碳还原的开始温度为2 010℃。因此从理论上只要在铝矾土熔炼制取刚玉的过程中加入足够的碳，并将温度控制在 Al_2O_3 被还原的开始温度之下，就可以将铝矾土中除 Al_2O_3 和 CaO 以外的其他氧化物还原成金属而分离出去。在还原成的金属中 K、Na 和 Mg 以气态形式挥发掉，而 Fe、Si 和 Ti 等金属多数形成合金下沉分离。

（b）铝矾土电熔刚玉的工艺过程及与熔炼棕刚玉的区别　熔炼棕刚玉时主要是将铝矾土中的 SiO_2 和 Fe_2O_3 还原分离，而以铝矾土熔炼刚玉（亦称亚白刚玉）时不但要除去 SiO_2 和 Fe_2O_3 而且要除去其他的氧化物，特别是要除掉比较稳定的 TiO_2。为了还原掉还原温度较高的 TiO_2，必须配加过量的碳。这样就会导致在熔炼成的刚玉熔块中出现 Al_4C_3，Al_4C_3 遇水或在潮湿的空气中存放会发生水解释放出 CH_4（甲烷）气体，从而使刚玉颗粒粉化。因此在熔炼后期必须加入脱碳剂（铁鳞）进行脱碳处理，使 Al_4C_3 氧化形成 Al_2O_3 和 CO，从而避免生成 Al_4C_3 而造成不利影响。脱碳反应如下：



$$Al_4C_3 + 3Fe_2O_3 \longrightarrow Al_2O_3 + 3CO\uparrow + 6Fe\downarrow$$



$$Al_4C_3 + 9FeO \longrightarrow 2Al_2O_3 + 3CO\uparrow + 9Fe\downarrow$$

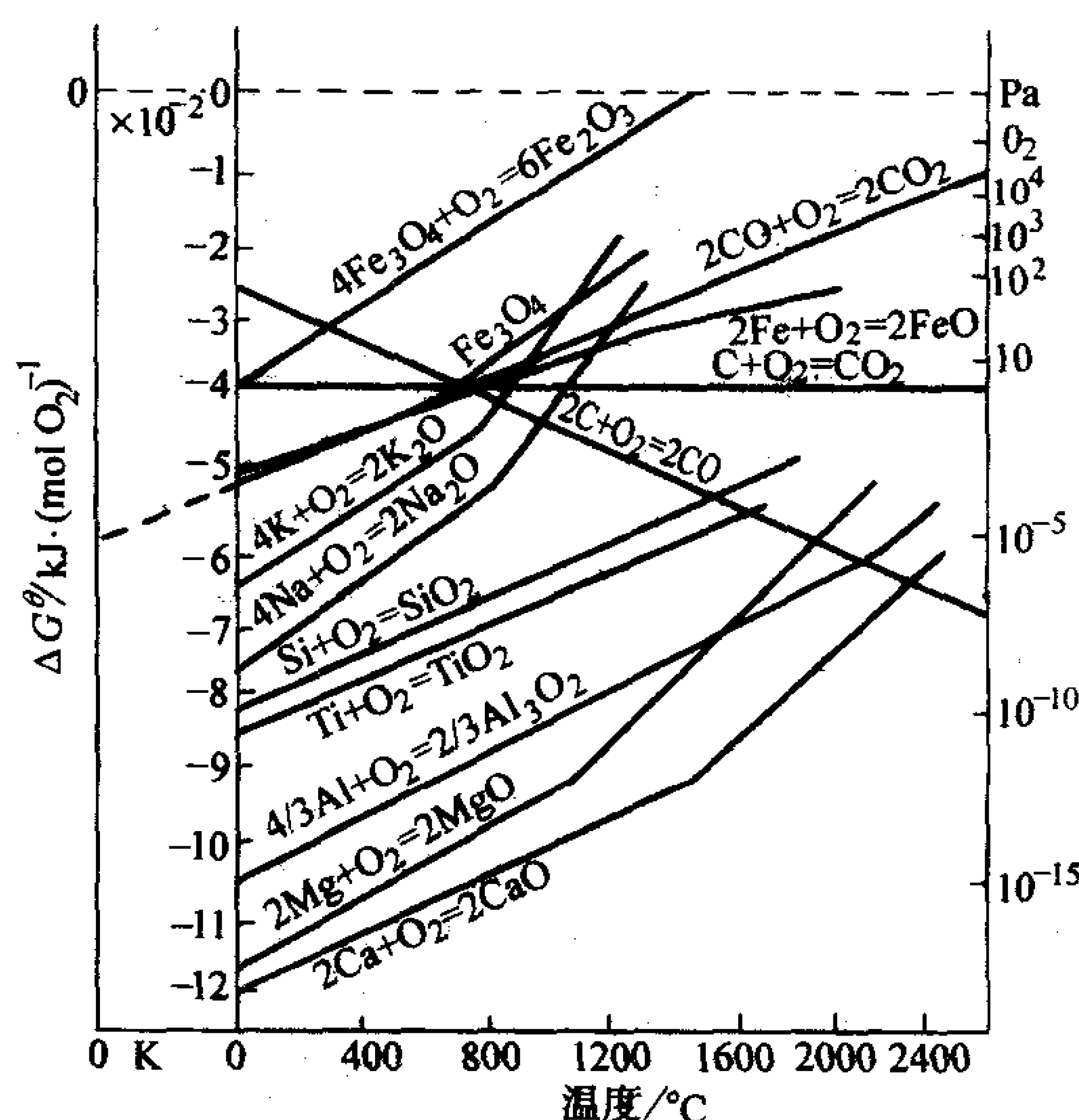


图8.1-15　氧化物的标准生成自由能 ΔG^θ-T 关系

熔炼矾土基刚玉与熔炼棕刚玉的工艺不同，对各方面的要求都很高，铝矾土熟料 $Al_2O_3\geqslant85\%$，$TiO_2\leqslant4.5\%$，要采用大功率电炉熔炼。熔炼过程分三阶段，初期配加适当的碳和澄清剂（铁屑），冶炼中期要配加过量的碳和澄清剂，进行还原和沉析分离；后期为精炼氧化期要加入脱碳剂进行脱碳澄清处理。矾土基刚玉的熔炼过程中，前、中期为还原熔炼，后期氧化精练。

矾土基刚玉（亚白刚玉）是利用我国铝矾土资源优势，自主开发的优质耐火原料，其技术指标基本达到了以工业铝氧为原料制得的致密电熔刚玉的技术条件，表8.1-10列出了致密电熔刚玉的技术条件（YB/T 102 致密电熔刚玉）和矾土基刚玉的理化指标。

表 8.1-10 矾土基电熔刚玉理化性能

理化项目		致密电熔刚玉技术条件	矾土基电熔刚玉	
			1	2
化学成分/%	Al_2O_3	≥98.0	98.65	98.66
	Fe_2O_3	≤0.3	0.07	0.06
	TiO_2	≤0.3	0.42	0.45
	T·C		0.14	0.09
显气孔率/%		≤4	2.5	2.1
体积密度/$g\cdot cm^{-3}$		≥3.80	3.88	3.86
粉化率/%			0.32	0.12

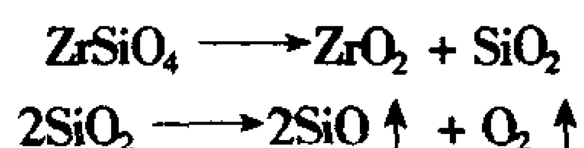
从上表可以看出矾土基电熔刚玉 TiO_2 的含量稍高于致密电熔刚玉的技术条件，在矿物组成中含有较多的钛化物，热膨胀系数较致密电熔刚玉稍高。

目前我国用矾土基电熔刚玉取代工业铝氧基刚玉制造刚玉质耐火材料尤其是不定形耐火材料较为普遍，如在大、中型高炉出铁沟用的铁沟料和水泥窑用前窑口刚玉质浇注料中取代率为30%～70%，降低了成本。

② 锆英砂电熔法制取二氧化锆（脱硅锆）及稳定性氧化锆　以精选锆英砂为原料采用电熔法还原脱硅制取的二氧化锆亦称脱硅锆。由于二氧化锆熔点高（2 700℃）、高温强度大、耐化学侵蚀能力强及其在高温下具有的特殊性能是一种应用较广的优质耐火原料，在冶金、建材、耐火陶瓷等行业有广泛的用途。

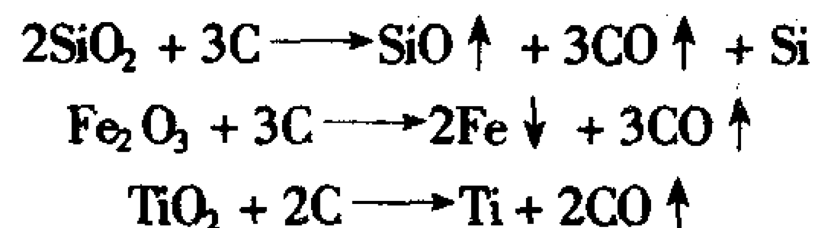
氧化锆的制备方法有化学法（碱金属法）、等离子法等，都是以锆英砂为原料，可制得纯度很高的氧化锆，但由于工艺复杂、成本很高、价格较贵，一般在特种陶瓷中使用。采用电熔法制取的脱硅锆和稳定性氧化锆工艺简单成本低，适合耐火材料工业使用。

(a) 电熔脱硅锆原理　锆英石经电弧炉熔融制取氧化锆的过程是一个脱硅富锆的还原过程，在电弧炉中高达2 700℃以上的高温条件下，锆英石完全分解为液态的 ZrO_2 和 SiO_2，同时 SiO_2 又可分解为气态的 SiO 和 O_2，这是一个可逆的反应，反应式如下：



$$ZrSiO_4 \longrightarrow ZrO_2 + SiO_2$$
$$2SiO_2 \longrightarrow 2SiO\uparrow + O_2\uparrow$$

要想脱除 $ZrSiO_4$ 中的 SiO_2 就应使 SiO_2 变为气态的 SiO 逸出炉外从而达到与 ZrO_2 分离的目的。从上式可知，要使 SiO_2 变为 SiO 促使反应向右进行，可通过降低氧分压的方法实现，加入一定量的还原剂可以消耗氧而促进反应的进行。还原剂一般采用碳质材料如焦炭、石墨等。碳还与熔体中的杂质如 TiO_2、Fe_2O_3 等反应生成 Fe、Ti 等，并与 Si 形成硅铁合金沉降于炉底，与炉中的富锆熔体分离，从而使 ZrO_2 得以富集。上述过程的反应式如下：



$$2SiO_2 + 3C \longrightarrow SiO\uparrow + 3CO\uparrow + Si$$
$$Fe_2O_3 + 3C \longrightarrow 2Fe\downarrow + 3CO\uparrow$$
$$TiO_2 + 2C \longrightarrow Ti + 2CO\uparrow$$

(b) 脱硅锆生产工艺　脱硅锆以精选锆英砂为原料，以碳素材料为还原剂，加入少量工业铝氧作为助熔剂，在电弧炉中熔融，高温熔体经高压空气喷吹成球，即为制成品。工艺流程（图 8.1-16）如下：生产脱硅锆时加入适量的 Al_2O_3 作为助熔剂，可降低熔体的黏度，利于喷吹成球并起到加强脱硅效果和降低铁钛杂质的作用。含有氧化铝的脱硅锆用于生产玻璃窑用熔铸锆刚玉砖时，有助于提高熔铸锆刚玉砖中刚玉-斜锆石共析体的含量和改善矿相结构，从而增强其抗玻璃液的侵蚀能力。

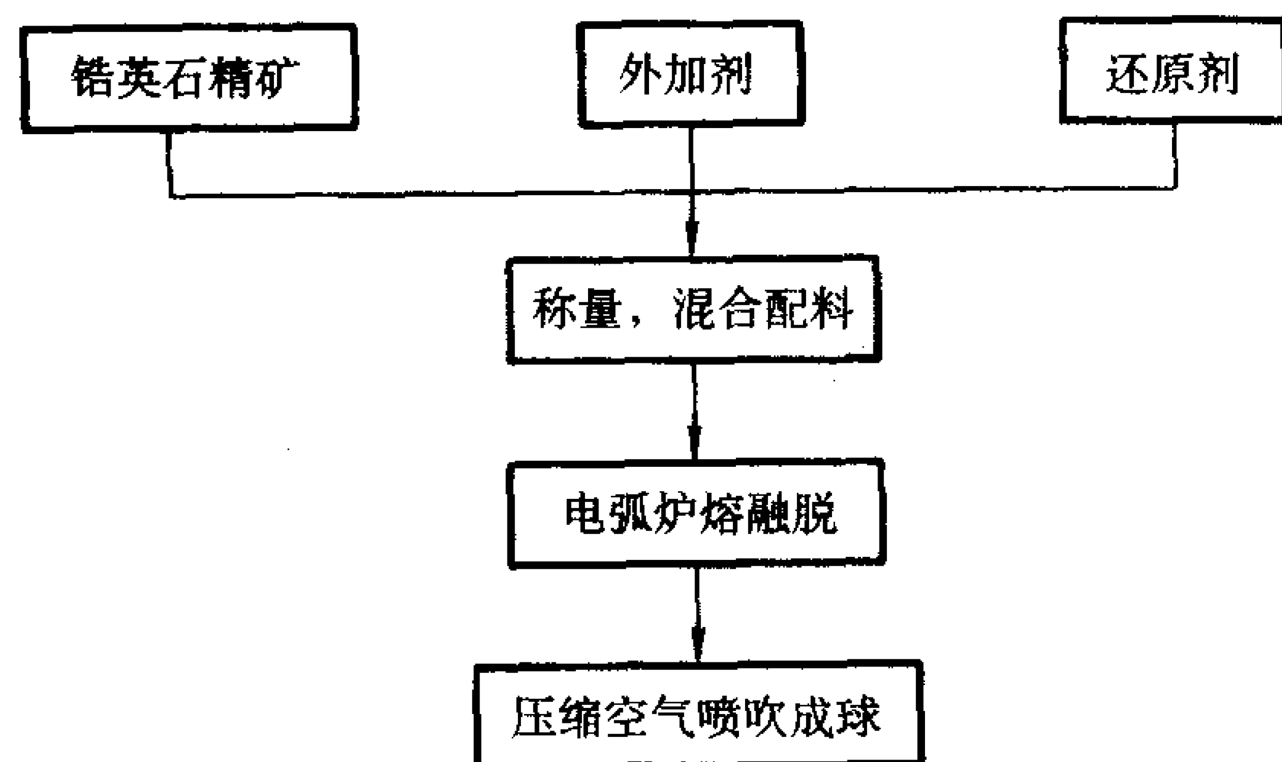


图 8.1-16 锆英石脱硅精化的工艺流程

(c) 电熔脱硅稳定氧化锆（电熔稳定锆）　二氧化锆有三种晶型变体，即单斜 ZrO_2（简写 m-ZrO_2）、四方 ZrO_2（简写 t-ZrO_2）和立方 ZrO_2（简称 C-ZrO_2）。m-ZrO_2 稳定在 1 170℃以下、t-ZrO_2 稳定在 1 170～2 370℃、c-ZrO_2 稳定在 2 370～2 680℃，各晶型间在一定的条件下可相互转变。加热时 m-ZrO_2 于 1 100～1 200℃转变为 t-ZrO_2，至 2 370℃时 t-ZrO_2 转变为 c-ZrO_2、c-ZrO_2 至 2 680℃熔融。但在冷却时 t-ZrO_2 转变为 m-ZrO_2 时由于新相晶核形成困难，因此转变温度有滞后现象，往往在 850～1 000℃才发生转变。t-ZrO_2 与 m-ZrO_2 之间的转变是位移性转变，没有原子间的扩散，这一转变与碳素钢中奥氏体与马式体之间的转变相似，故称 m-ZrO_2 与 t-ZrO_2 之间的相变为马氏体相变。m-ZrO_2 到 t-ZrO_2 的晶型转变伴随有约 5% 的体积收缩，反之冷却时由 t-ZrO_2 相变为 m-ZrO_2 则体积膨胀，而且通过淬冷法也不能使 t-ZrO_2 保留至室温。因之上节所述的脱硅锆虽然经过急冷喷吹成球其主晶相仍为 m-ZrO_2。由于 ZrO_2 在加热和冷却过程中的相变伴有一定的体积效应，在材料使用过程中易产生裂纹，这是在很多的应用 ZrO_2 作为原料制作制品时所不希望出现的现象，因此应使 ZrO_2 在温度变化时保持晶型稳定或部分稳定才能作为耐火材料的原料。

所谓稳定氧化锆即立方稳定氧化锆，是将与 Zr^{4+} 离子半径相近的金属离子加入到 ZrO_2 的晶格中，生成稳定的立方型固溶体，冷却后仍保持立方型固溶体的结构，没有可逆的相转变及相应的体积效应。通常用 CaO、MgO、Y_2O_3 等作为稳定剂，以 CaO 最为有效、MgO 次之。一般加入完全稳定的氧化锆（简写 CSZ）作为原料虽然避免了相变体积效应造成的危害，但其热膨胀系数较大 [（11～12）$\times 10^{-6}$/℃] 且导热性差，故其热振稳定性并未得到大的改善。如果添加的稳定剂不足，就会形成部分稳定氧化锆（简写 PSZ），它是指同时具有 c-ZrO_2、t-ZrO_2 和 m-ZrO_2 三相或其中二相的混合物，通常以 c-ZrO_2 为连续相、t-ZrO_2 或 m-ZrO_2 分散其中。PSZ 与 CSZ 相比提高了制品的断裂韧性和强度，热振稳定性也得到明显改善，这主要是由于两相热膨胀系数不同产生热失配从而在显微结构中形成微裂纹的结果。部分稳定氧化锆所含 c-ZrO_2 和 m-ZrO_2 的两相比例与稳定剂的加入量有关并直接影响材料的热振稳定性（见表 8.1-11）。

电熔稳定锆实际上属部分稳定氧化锆（PSZ），通常以 CaO 为稳定剂，加入量 3%～5%。有一次电熔和二次电熔两种方法。二次电熔法是先将锆英砂与碳质材料混合在电弧炉中熔融急冷后，再与一定比例的稳定剂混合后，经第二次电炉熔融并急冷得到稳定型氧化锆。两种方法相比，一次电熔法工艺简单成本低，但由于稳定剂 CaO 预先加入，电熔过程中不可避免会与 SiO_2 反应生成少量的 C_2S、C_3S 等故杂质含量要多一些。

表 8.1-11　ZrO_2 材料的相组成与热振稳定性

化学组成/%		相组成/%		抗拉强度/MPa	热胀系数①/$10^{-6}K^{-1}$	弹性模量/GPa	热振稳定性次数②
ZrO_2	CaO	m-ZrO_2	c-ZrO_2				
91.28	5.95	—	100	15	15.0	3.33	2～5
91.34	5.80	8～10	90～92	6.0	10.0	2.51	2～4
92.19	5.06	15～20	80～85	5.0	7.8	1.13	15～25
93.56	4.45	20～26	74～80	5.0	7.5	0.86	15～40

① 30～1 000℃间的热膨胀系数；② 30～1 000℃的热震次数。

（d）电熔法二氧化锆的用途及典型成分　电熔法制取的脱硅锆主要用于生产玻璃窑用熔铸锆刚玉耐火制品，电熔稳定氧化锆主要用于制作烧结含锆耐火材料。典型的脱硅锆及稳定氧化锆的成分见表 8.1-12。

表 8.1-12　产品典型化学成分（质量份）　　份

化学成分/%	ZA-85 脱硅锆	ZA-90 脱硅锆	ZA-98 脱硅锆	ZC-93 稳定氧化锆	ZC-94 稳定氧化锆	ZC-95 稳定氧化锆	ZC-97 稳定氧化锆
ZrO_2	85.67	90.68	98.50	93.70	94.50	95.40	97.30
SiO_2	1.70	1.30	0.40	0.70	0.56	0.47	0.37
Al_2O_3	11.65	7.10	0.45	0.75	0.55	0.45	0.40
CaO	0.17	0.16	0.15	4.20	3.85	3.20	1.50
Fe_2O_3	0.10	0.10	0.09	0.10	0.10	0.09	0.09
TiO_2	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20

4.2　耐火原料的破粉碎

破粉碎是耐火材料工业中必不可少的工序。所谓破粉碎，是指分割固态物质的机械操作，即在质量不变的情况下，增加其表面积的处理过程。破粉碎的目的是将块状物料制备成具有一定粒度组成的颗粒料或细粉，以适应不同产品的生产工艺的需要。如选矿工艺过程中，由两种以上不同矿物聚集成的原矿分离和富集同一种成分的颗粒时，为按种类进行区分，应先将原矿破碎；耐火材料生产过程中，按工艺要求，制作泥料及制品成形时要求合理的颗粒级配，需制备不同粒度的颗粒级细粉，增加物料的晶格缺陷和比表面积，促进烧结和高温物理化学反应的进行。破粉碎工序与原料选择一样，是制备高质量产品的关键，对制品性质有直接影响。

耐火材料的破粉碎过程通常分为三个阶段，即粗破碎由 300 mm 大块破碎至 50～75 mm、中破碎由 50～75 mm 破碎至 3～5 mm 的颗粒和细粉碎由 5～10 mm 粉碎至 0.088 mm 及以下。

细粉碎按作业性质分为间歇式和连续式。间歇式粉碎是指将待磨物料一次装入磨机中进行细磨，达到要求的粒度时，停机出料。连续性粉碎是指粉磨过程中，磨机的加料和进料过程是连续的，粉磨过程中，加料端连续加料，出料端不断出料的称为开路粉碎；而物料连续加入磨机，出料经筛分机筛分后，筛上料又重新挤入磨机粉磨的过程则称为闭路粉碎（图 8.1-17）。

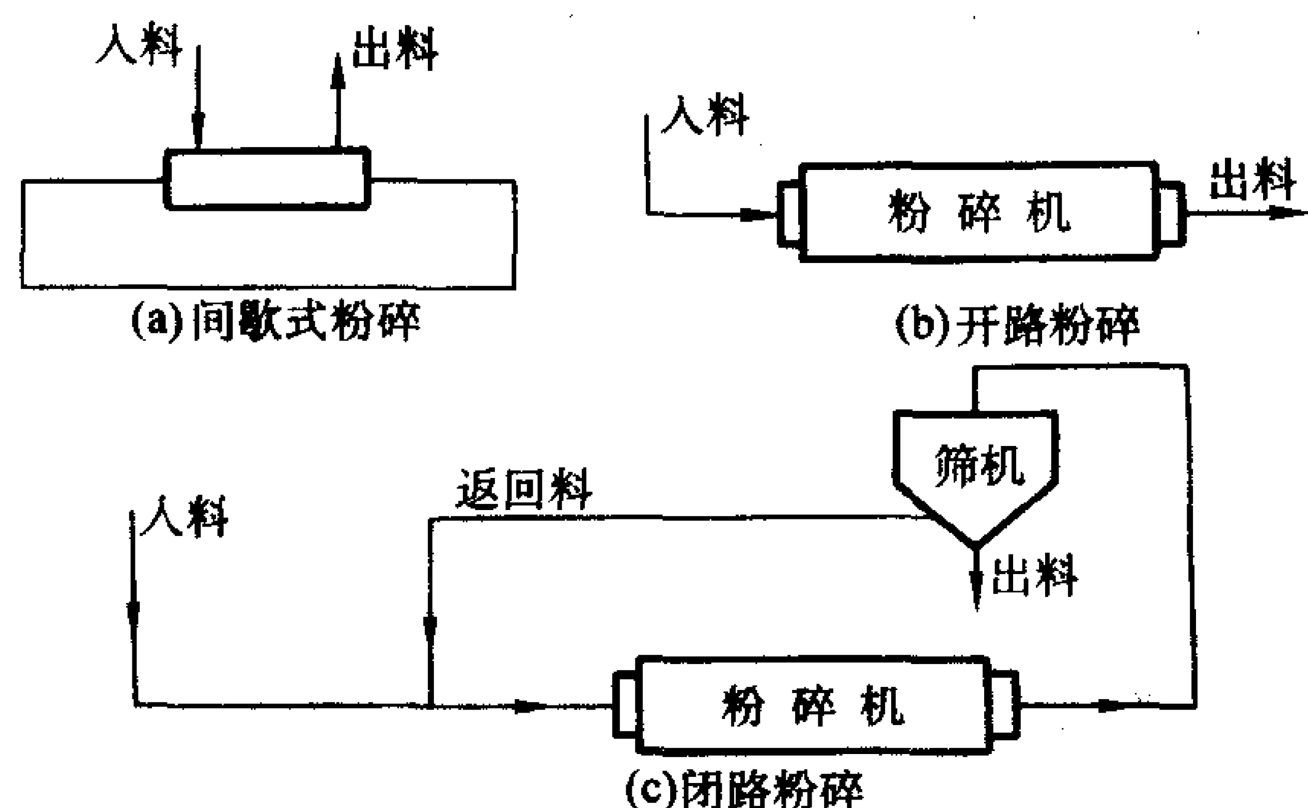


图 8.1-17　粉碎方式示意图

为了提高破粉碎效率，可加入表面活性物或助磨剂（减硬剂），以降低表面张力，如陶瓷及特种耐火材料工业广泛应用的“湿粉磨”，就是上述原理的具体应用。

4.3　坯料的制备

4.3.1　坯料的颗粒组成

1）坯料颗粒组成　耐火材料坯料（或称泥料）是将不同粒径的各种原料按一定比列配合，在混练机中加入结合剂充分混合后得到的混合料。坯料的颗粒组成对坯体的致密度影响很大。一般说来，只有符合紧密堆积的颗粒组成，才有可能得到致密的坯体。

研究表明，采用单一粒度颗粒不能达到紧密堆积，采用多组分配料可达紧密堆积，且组分颗粒尺寸相差越大越好，一般相差 4～5 倍以上才有显著效果。当分别采用两组分、三组分配料时，粗细颗粒的数量比分别为 7:3 和 7:1:2，配料可以达到紧密堆积，此时坯料中较细颗粒的数量能够比较充分地填充于粗颗粒构成的间隙中。适当增加组分的数目可以提高配料的堆积密度，使其接近紧密堆积，但当组分大于 3 时，效果不明显。此外，适当增加临界颗粒尺寸，也可提高坯料的堆积密度。

耐火材料的实际生产中，通常采用三级配料，即粗、中、细三级颗粒配料。

2）配料　配料应掌握以下几个原则：第一，配料的化学组成必须满足制品的要求，并且应比制品的指标要求高些。在化学组成中有包括对主成分的含量、易熔杂质总量和有害杂质的许可量的规定。第二，目前在生产中一般采用半干压制法，它要求的坯料应具有足够的结合性，因此在配料中应含有结合成分。此外，原料中含有水分和灼减成分时，应注意原料、配料和制品的化学组成之间的换算关系。

在实际配料中，通常采用质量配料法和容积配料法。

质量配料法是按物料质量比进行配料，此种方法使用比较普遍，其特点是精度高，误差不超过 2%，易于实现自动控制，但在实际生产中应注意原料含水量波动带来的影响。目前采用的配料称量设备主要有手动称量秤、自动称量秤、称量车、电子秤和光电数字显示秤。

容积配料法是采用体积比配料。各种给料设备几乎都能

适应作为容积配料的设备，其特点是配料设备简单，易于调节，可连续配料，有的密封性好，有利于防尘措施的实施，配料的精确度一般较质量法差。

4.3.2　混练

混练是将不同组分和粒度的物料与适量的结合剂混合，经搅拌、挤压、排气等过程，制备成组分均匀和充分润湿的泥料。其目的是使物料的成分和性质均匀，促进颗粒接触和塑化。

混练时的加料顺序对于泥料混合的均匀性影响很大。通常先加入粗颗粒，然后加水、泥浆或纸浆废液等结合剂，混合1~2 min后，再加细粉。否则，若粗细颗粒同时加入，易出现细粉集中成小泥团及“白料”。混练的时间随不同的机械设备和不同的物料而有所不同，一般混练时间短，均匀性差，时间太长则会因颗粒的再粉碎和泥料水分蒸发而影响成型性能。因此，要合理确定混练时间。在生产实践中，通常以检查泥料颗粒组成和水分含量以及灼减来评定其合格与否。混练好的泥料细粉形成一层薄膜包在粗颗粒周围，水分分布均匀，渗入颗粒孔隙之中，泥料密实，具有良好的塑性。

混练后的泥料在适当的温度和湿度条件下，储放一段时间。这个工艺过程称为困料。在这个过程中，水分更加分布均匀，一直填充到毛细管空间，泥料的可塑性和结合性大大改善。

应当指出，随着耐火材料生产工艺水平的提高和原料性能的改善，为了适应连续化大生产的需要，许多制品的生产中已取消了困料工序。

4.4　成形

将泥料借助于外力和模型的作用，成为具有一定尺寸、形状和强度的坯体或制品的过程称之为成形。

耐火制品的成形方法很多，一般按坯料水分含量可分为如下三种。

半干法：坯料水分5%左右

可塑法：坯料水分15%左右

注浆法：坯料水分40%左右

对于一般耐火制品，通常采用半干法成形。选择何种成形方法主要取决于制品的形状尺寸、工艺要求、用途及坯料的性能等。

除上述方法外，耐火材料还有熔铸成形、振动成形、等静压成形等。

1）半干法成形　半干法是耐火制品应用最多的成形方法，如黏土砖、高铝砖、硅砖、镁砖、镁铬砖等凡是形状不过于复杂，尺寸不过大，没有其他特殊要求的制品几乎全部采用半干法成形。半干法成形的优点很多，与其他成形方法比较特点如下。

生产效率高：比较容易实现机械化、自动化，产量大、效率高，批量产品质量稳定性好。

砖坯质量好：可以实现较为合理的颗粒级配（如采用大颗粒配料等），在高压下坯体密实度提高，宏观组织结构好、生坯强度高。

烧成成品率高：由于成形水分少、砖坯密实度高减少了烧成的体积变化，因而降低了烧成废品率。

制品的物理性能好：由于采用合理的颗粒级配、可以少用可塑性原料、烧成后制品的密度高、气孔率较小，强度高，耐高温性及热振稳定性等都较好。

2）注浆法成形　注浆法成形是将含水量40%左右的泥浆浇注到有吸水性的模型中，吸去水分形成坯体。注浆成形对泥浆的要求较高，泥浆应浓稠、相对密度大、易于流动、脱模周期短、形成的坯体强度要高。注浆法成形多用于薄壁中空制品的生产。

3）可塑法成形　可塑法成形是将含水量为16%的泥料投入挤泥机中，挤成泥条，然后切割，再按所需尺寸制成荒坯，将荒坯再用压机压制，使坯体具有规定的尺寸与造型。

4）振动法成形　振动成形是物料在每分钟3000次频率振动下，质点互相碰撞，使颗粒密集充满模内空间，从而得到较高致密度耐火制品的成形方法。它一般还要辅以加压，因此又称加压振动法。

国外大多用此法生产耐火制品，应用普遍。我国多用来生产焦油白云石转炉衬砖，目前也用于生产大面积的薄型制品如陶瓷窑用大型棚板等。加压振动设备投资较之大吨位压力机低很多，产品质量比捣打成形产品质量要好，生产效率也较高。

资料表明，振动成形法中的振动力、结合剂种类及数量、颗粒配比、水分含量和加压大小，对耐火制品的性能和质量均有影响，例如振动成形黏土砖、高铝砖和焦油镁质砖时，一定要有足够的细粉量，一般是不大于0.088 mm细颗粒要占物料的30%，或者35%，否则，不能达到较为理想的体积密度。

5）等静压成形　等静压成形是后来发展起来的新成形技术。它主要是应用巴斯卡原理，对液体加压，通过橡皮模将其压力均匀地传给粉料。这种成形方法的显著特点是消除了其他机械压制时的层密度现象。由于其加压无方向性，因而可以得到密度均匀的坯体。同时，还由于坯体密度均匀，烧成时收缩无方向性，适于成形形状复杂或棒状、管状等要求较高的制品如长水口、浸入式水口等。

6）热压成形电熔铸法成形　热压成形：由烧结法制造的耐火制品，需要很长的煅烧时间，而气孔率仍然较高，因为在烧结过程中，一方面气孔中的气压增大，抵消了作为推动力的界面能的作用，另一方面，封闭的气孔中，只能通过晶体内部物质扩散来充填，但内部扩散比界面扩散慢得多。热压成形是烧结时施以压力，以保证足够的推动力，从而获得致密度很高的特殊制品，其密度值几乎可达理论值。

电熔铸法是将原料在电弧炉内高温熔融后，铸入模内，缓慢冷却成形。这种方法主要用于生产电熔锆莫来石砖和电熔锆刚玉砖及熔融石英砖等。缺点是耗电量大，生产成本高。

4.5　砖坯干燥

成形后的耐火制品坯体通常称为湿坯，在烧成前，湿坯一般还需干燥。干燥过程中，坯体中的成形水分大部分将被排除，使得坯体产生干燥收缩并使强度得以提高，减少烧成废品。干燥后的坯体称为干坯。

4.5.1　耐火制品的干燥过程

湿坯中的水分可分为自由水、吸附水和结合水。成形水分是使物料达到成形要求的水分，根据制品的材质和成形方法的不同，成形水量具有很大的差异。注浆法成形水分可达30%~40%、可塑法一般为10%~20%、半干压法为3%~7%。成形水大部分以自由水的形式存在于坯体的大毛细管中（$\Phi > 0.1\ \mu m$），它与物料结合松弛，自由水分的蒸发与自由液面水的蒸发相同。因此物料表面水蒸气分压就等于该温度下的饱和水蒸气压。自由水分排除时物料颗粒相互靠拢，从而产生一定程度的收缩。含有一定数量成形黏土的黏土制品收缩较大，而以瘠性物料为主组成的镁质材料收缩不甚明显。

部分成形水和干物料在大气中的吸附水组成坯体的吸附水。吸附水存在于微细毛细管中（$\Phi < 0.1\ \mu m$）及物料细分散的胶体颗粒表面，它被固体表面所吸附与物料结合较牢固。因此吸附水的蒸发较自由水需要更高的温度，吸附水排除时坯体基本不收缩。

结合水主要指化学结合水，它和组成中的某些成分相化合，在干燥过程中不能排除。例如镁质材料中形成 $Mg(OH)_2$ 中的水就属于化学结合水，只在烧成过程中达到其分解的温度时才能排除。

自由水和吸附水在坯体中的存在是相对的，坯体表面的水蒸气分压等于干燥介质的水蒸气分压时，水分不能够再排除，这时坯体中的水分称为在该温度下的平衡水分，也即吸附水。可见吸附水的量与干燥介质的温度和相对湿度有关。为了使坯体中的水分尽可能排除，应该适当提高干燥介质的温度和降低相对湿度。对于含水较高的黏土制品或异形制品而言，由于自由水分排除时伴随着体积收缩，若自由水排出太快易造成废品，因此在干燥这类制品时，也常用适当提高介质相对湿度的办法来减缓自由水的排除速度。

多熟料半干法压坯体如高铝砖、镁砖等的湿坯，由于成形水分很少，在干燥过程中因自由水排除而引起的收缩很小，所以干燥这类坯体的主要目的不是为了使坯体产生干燥收缩从而减少烧成废品，而是为了干燥后使坯体获得较高的机械强度，在装窑过程中减少损坏。因此干燥这类坯体可以采取措施提高干燥速度。

坯体的干燥过程可分为四个阶段。

① 加热阶段　此阶段由干燥介质在单位时间内传给坯体的热量大于坯体表面水分蒸发所消耗的热量，坯体表面温度升高。当坯体吸收的热量与消耗的热量平衡时，表面温度不再提高，此时坯体表面温度达到干燥介质的湿球温度，这一阶段时间较短。

② 等速干燥阶段　是干燥的重要阶段，表面水分蒸发的同时，坯体内部水分在浓度差的推动下迁移到表面，使表面始终存在自由水，保持了恒定的干燥速度。在等速干燥阶段，干燥速度只与干燥介质的温度、湿度、运动速度有关而与坯体的厚度和初始含水量无关。

③ 降速干燥阶段　随着坯体表面自由水分的蒸发，蒸发速度超过坯体内部水分向表面迁移的速度时，干燥速度逐渐降低，坯体表面温度逐渐升高。此阶段坯体不再产生收缩，干燥过程可以较快地进行。

④ 平衡阶段　坯体中水分达到平衡，不再随时间而变化，干燥速度为零，坯体表面温度被加热至介质的干球温度，干燥过程停止。

以上干燥四个阶段对于水分含量较大的坯体十分明显，如手工捣打的黏土制品。但对于水分含量少的半干法压坯体某些阶段就不很明显，这类制品在干燥过程中可以采取提高介质温度、降低相对湿度和提高对流的方法缩短干燥过程。

镁质制品的坯体在干燥过程中，发生水分蒸发和镁石水化两个变化。干燥初始若温度较高时虽然可加快水分蒸发，但高温也会加快镁石水化，使坯体开裂造成废品。干燥后期过高的温度更会加速水化。因此镁质坯体的干燥介质应保持一定的流动速度（1～2 m/s）减少介质的湿含量，可以避免坯体干燥中发生水化造成的网状裂纹。

4.5.2 干燥制度

干燥制度是砖坯进行干燥时的条件总和。它包括干燥时间，进入和排出干燥介质的温度和相对湿度，砖坯干燥前的水分和干燥终了后的残余水分要求等。

确定干燥时间要从实际出发，一般考虑以下几方面的因素。

① 物料的性质和结构　以黏土砖为例，配料中结合黏土的可塑性越强，加入量越多，颗粒组成越细时，干燥越困难。

② 砖坯的形状和大小　砖坯单重越大，形状越复杂，干燥越要缓慢进行。

③ 坯体最初含水量和干燥后残余水分的要求。

④ 干燥介质的温度、湿度和流速以及在干燥器中的温度降。

砖坯干燥残余水分根据下列因素确定。

① 砖坯的机械强度应能满足运输装窑的要求。

② 满足烧成初期快速升温的要求（即不致因过热蒸汽发生裂纹）。

③ 制品大小和厚度，形状复杂的大型和异型制品残余水分应低些。

④ 不同类型烧成窑有不同的要求。

残余水分过低是不必要的。一般对于半干法压制的黏土砖在隧道窑烧成时，残余水分应低于2%～3%，在其他窑烧成时要低于4%～5%。硅砖烧成前要求干燥到1%～2%，镁砖为0.6%～1.0%。

耐火材料通常使用的干燥设备按生产运行状况可分为间歇式（如室式干燥器）和连续式（如隧道干燥器）两类，连续式隧道干燥器的干燥介质可利用烧成隧道窑冷却带抽出的部分热风，节省了能耗。

4.6 耐火制品的烧成

耐火制品的烧成是影响产品最终性能的关键工序，制品在烧成过程中发生一系列的物理化学变化，形成稳定的矿相组织结构，坯体的气孔率降低、体积密度增大、最终形成具有一定机械强度和一定尺寸形状的制品。耐火制品的烧成主要是确定烧成制度、选择燃料和确定烧成设备。

4.6.1 烧成过程中的物理化学变化

烧成过程中的物理化学变化，主要取决于制品的化学矿物组成、烧成制度等，因此不同的制品物理化学反应不尽相同，但一般耐火制品大致可分为以下几个主要阶段。

① 坯体排除残余水分阶段　温度范围为10～200℃。

② 分解，氧化阶段　此阶段通常发生排除化学结合水、碳酸盐、硫酸盐等的分解反应，有机化合物的氧化燃烧等。同时还可能伴随有晶型转变或少量液相的开始生成。此阶段温度范围为200～1 000℃。

③ 液相形成和耐火相合成阶段　分解作用继续完成，液相生成量增加，黏度降低，某些新耐火矿物相开始形成，并进行溶解重结晶。此阶段温度一般在1 000℃以上。

④ 坯体烧结阶段　各种反应趋于完全、充分，液相量继续增加，结晶相继续长大而达到致密化。

⑤ 冷却阶段　以最高烧成温度至室温的冷却过程中，主要发生耐火相的析晶、某些晶相的晶型转变，玻璃相的固化等。

4.6.2 影响耐火制品烧结的主要因素

影响耐火制品烧结的因素很多，概括起来主要有以下几点。

1）物料的结晶化学特性　物料的结晶化学特性是决定烧结难易的内在因素。晶格能是决定物料烧结和再结晶难易的重要参数，晶格能大的键力强，结构牢固，高温下质点的可动性较小，烧结较困难。

2）物料的分散度　物料的分散度高则比表面积越大，表面自由能越大，质点迁移的驱动力越大，烧结活性就越大。

3）温度和保温时间　温度和保温时间是烧结的重要外因条件。提高温度和延长保温时间，均有利于烧结的进行。

4）物料颗粒的接触情况和压力的影响　物料颗粒接触情况良好有利于质点的扩散，促进烧结。生产实践证明，将粉料高压成形为致密的坯体大大有利于烧结的进行。烧结过程中采用高压煅烧也能促进烧结。物料在高压外力的作用下能够在高温下促进塑性流动和加快质点的扩散过程，能够增强高温下物料的相对移动和相互结合能力，从而促进烧结的进行。

5）加人物的作用　在烧结物料中加入适当的加人物，在高温下与物料形成固溶体或少量液相均能促进烧结过程的进行。

此外，高温液相的性质、烧成气氛等均对耐火制品的烧结有一定影响。

4.6.3　烧成制度的确定

耐火制品烧成的两个必要条件是温度和时间，烧成制度也就是温度和时间的关系，一般包括升温速度、烧成最高温度、在最高温度下的保温时间、冷却速度和烧成气氛及压力。

耐火制品的烧成制度取决于制品的种类、形状尺寸。烧成过程中制品产生的物理化学变化主要取决于其化学组成和矿物形态，不同种类的制品物理化学反应差异很大。这些反应是确定烧成制度的主要依据。

1）升温速度　升温速度必须保证坯体在烧成过程中不至于由于物理化学变化所引起的体积效应而产生的应力导致坯体发生裂纹。坯体在烧成过程中产生的应力主要是温度梯度和热膨胀造成的热应力以及物理化学反应（包括分解、氧化、还原、化合、晶型转变、晶体生成等）引起的体积变化造成的内应力。一般制品在升温至最高烧成温度之前大致可分为坯体排出残存水分阶段（20～200℃）、分解、氧化（排出化学结合水、盐类分解、晶型转变等）阶段（200～1 000℃）、液相生成和耐火相合成阶段（1 000℃以上）。不同的品种以上各阶段的变化不同，在实际中可用测定坯体在升温过程中的线变化值，再参考制品的形状尺寸来确定在不同的温度区段的升温速度。

2）烧成最高的温度和保温时间　即制品的烧结阶段，坯体在一定的高温下和一定的保温时间使各种反应趋于完全、充分，液相进一步增加、结晶相进一步增长达到致密化、变成具有一定强度和气孔率很低的耐火制品。最高烧成温度及保温时间的确定主要取决于坯料的材质、纯度和要求制品应达到的性能。材质和组成是坯体应在什么条件下进行烧结的主要决定因素，最高烧成温度的确定必须考虑到坯体应能生成一定数量和一定黏度的液相，才能保证耐火矿相的生成和发育，并使制品达到所要求的性能。最高烧成温度不够、保温时间不足就不能使制品达到所要求的性能；最高烧成温度过高又会使液相量过大、黏度减小导致制品收缩过大、变形超标、某些性能（如热振稳定性）变差而造成废品。最高温度下的保温时间是使制品获得均一的烧成并使坯体的物理化学反应充分完成的重要条件。

合理的烧成最高温度和保温时间是避免制品产生“过烧”或“欠烧”废品的关键，在确定最高烧成温度和保温时间时也应充分考虑到要尽可能节省燃料消耗和提高生产效率。

3）冷却速度　制品的冷却速度主要考虑制品在冷却过程中所产生的应力不致使制品受到破坏，尤其在有晶型转变时要注意相应的温度区段的冷却速度不要过快。

烧成制度除上述升温速度、最高烧成温度和保温时间、冷却速度以外，还应根据品种材质的不同来确定窑内气氛。例如烧成硅砖时在高于1 000℃时应保持弱还原气氛，有利于磷石英的生成和发育。而镁质材料应在弱氧化气氛下烧成，才能得到致密的制品。制品在最高温度烧成阶段应保持微正压以减小砖垛内外温差。

4.6.4　燃料的选择

从燃料的形态来分可分为气体、液体、固体燃料。选用何种燃料应以最高烧成温度为依据结合燃料的供应条件来确定。不同的燃料发热值不同，表8.1-13为几种常用燃料的热值。

表 8.1-13　常用燃料的热值

燃料名称		热　值	
气体燃料	天然气	33 440～38 460 kJ/m³	8 000～9 200 kcal/m³
	焦炉煤气	15 470～16 720 kJ/m³	3 700～4 000 kcal/m³
	发生炉煤气	4 138～4 305 kJ/m³	990～1 030 kcal/m³
	水煤气	10 030～10 450 kJ/m³	2 400～2 500 kcal/m³
液体燃料	重 油	38 000～42 000 kJ/m³①	9 000～10 000 kcal/m³①
固体燃料	褐煤	12 540～16 720 kJ/m³①	3 000～4 000 kcal/m³①
	烟煤	20 900～33 440 kJ/m³	5 000～8 000 kcal/m³
	无烟煤	25 080～32 604 kJ/m³	6 000～7 800 kJ/m³

① 表示低位热值。

各种燃料的热值是影响其燃烧后可以达到的最高温度的重要因素。通常当烧成最高温度为1 400℃以下时，可选用固体燃料和气体燃料中的水煤气、发生炉煤气。当最高温度为1 400～1 550℃可用重油、焦炉煤气、天然气，若采用固体燃料，则应在1 400℃以上时配以重油辅助升温，否则不易达到1 500℃以上的温度。当最高温度为1 600℃以上时只能用重油、天然气为燃料。

编写：柯昌明（武汉科技大学）
张用宾（中国建筑材料科学研究院）

第2章　硅质耐火材料

硅质耐火材料是以 SiO_2 为主要成分的耐火制品，一般 SiO_2 含量要大于93%；包括硅砖（dense-shaped silica products，$SiO_2 \geq 94.5\%$）、轻质硅砖（lightweight silica bricks，$SiO_2 \geq 91\%$）、熔融石英制品（fused silica products）。

硅砖是一种典型的酸性耐火材料，具有良好的抗酸性渣侵蚀的能力，荷重软化温度高（1 690～1 710℃），接近其耐火度，导热性好，在600℃以上使用时，热振稳定性较高。目前，主要用于砌筑工作温度长期高于600℃的炼焦炉、玻璃熔窑、蓄热室和陶瓷用隧道窑的拱顶等方面。

1　硅质原料

1.1　硅质原料的分类及其特征

硅质耐火矿物原料主要是硅石。硅石不是矿物名称而是工业术语，工业上对块状硅质原料统称为硅石。其矿物成分主要是石英，化学成分主要是 SiO_2。硅石的分类方法有多种，可按结构致密度、晶型转化速度及加热膨胀程度等分类。主要分类和特性如下。

1）脉石英　脉石英是由地下岩浆分泌出来的 SiO_2 的热水溶液填充沉淀在岩石裂缝中形成的。外观呈乳白色、白色，致密坚硬。石英为显晶质，结晶颗粒粗大，在2 mm以上。化学成分很纯，SiO_2 含量达99%以上，杂质成分很小，有的夹有红色或黄褐色水锈。这类硅石在加热时，二氧化硅晶型难转变，易使晶型转化不完全，膨胀性大，易于松散，用该原料制硅砖，如果工艺条件不当，制品容易出现裂纹甚至开裂，气孔率高，强度较低。但制品抗渣性好。

脉石英也是石英玻璃的原料，在陶瓷工业中，用作优质日用陶瓷的瘠性料，以降低陶瓷坯料的可塑性、干燥收缩及烧成收缩。

2）石英岩　石英岩是由石英砂岩或硅质岩，经区域变质作用而形成的。此时石英砂岩的石英颗粒和硅质胶结合物结合为一体，因此强度很大，抗压强度可达294 MPa。石英岩的主要矿物成分是石英，含量大于85%，粒度也较大，一般大颗粒为0.2～0.5 mm，小颗粒为0.01～0.08 mm，含少量的长石、绢云母、白云母、角闪石及绿泥石等。纯粹的石英岩颜色浅白，含铁的氧化物呈红色；石英岩的 SiO_2 含量在98%以上，有一定杂质成分，主要是 Al_2O_3，Na_2O，K_2O。石英粒度也较大，在加热时，SiO_2 多晶较容易转变，尤以具有锯齿形结构的细粒结晶硅石表现出较好的工艺性能。以此为原料制砖时温度容易控制，膨胀量小，不易松散，有利于制得优质制品。相对而言，具有花岗变晶结构的结晶硅石，石英颗粒等粒状，在烧成过程中，SiO_2 转化较困难，具有较高的膨胀性，也易于松散，用它制得的硅砖气孔率高、强度低，并易出现烧成裂纹。因此，对于石英岩，宜注意区分其结构上的差异。

石英岩主要用作制硅砖，此外还作为冶金熔剂、玻璃原料、建桥基石等。某些石英岩磨光后极为美观，可作加工石料。

3）石英砂岩　石英砂岩又称硅质砂岩，属于胶结硅石。岩石由碎屑和胶结两部分组成。碎屑部分主要由石英颗粒组成，占90%以上。此外还有少量的铝硅酸盐矿物，如长石、云母，占总量1%～2%，最多不超过4%～5%，也有微量的燧石和碳酸盐矿物混入。胶结物绝大部分为硅质，有时为碳酸盐、铁质等。按胶结物分：石英砂岩-硅质胶结，钙质（白云石质）石英砂岩，铁质石英砂岩。

石英砂岩的化学成分主要为 SiO_2，一般在95%以上，其次含有 $Al_2O_3 < 1\% \sim 3\%$，$Fe_2O_3 < 1\%$，$MgO < 0.1\%$，$CaO < 0.6\%$，$Na_2O + K_2O < 1\% \sim 2\%$。纯的石英砂岩为白色、灰白色，一般因混入一定杂质，故呈淡黄色、淡红色。当铁质胶结时，呈褐色。岩石中石英颗粒常为很好的浑圆体，大小均一，有粗粒（1～0.5 mm）的，也有细粒的（0.25～0.1 mm）的。

石英砂岩的耐火度高，可达1700℃。由于石英砂岩杂质成分多，致密度差、强度低，并且石英颗粒小，在烧成时 SiO_2 晶型转变较快，烧后易于松散。但它可用来制造一般硅砖以及作玻璃的原料。

4）石英砂　它又称硅砂，是石英岩、石英砂、脉石英及含 SiO_2 高的岩石风化后的碎屑，经过流水的搬运，在滨海、湖泊及河流中沉积而成。石英砂的主要矿物为石英矿物，占95%以上。其中含少量的长石颗粒（5%）和极少量的重砂物及有机质。石英颗粒大小均匀，表面光滑，圆度及分选性较好，粒度在0.5～0.15 mm之间。质地纯净的石英砂为白色，因含有铁质，故多呈淡黄色、浅灰色或褐色。化学成分波动大，主要是 SiO_2（90%以上），Al_2O_3（<5%），Fe_2O_3（<1%），其次还有 TiO_2、Cr_2O_3、K_2O 和 Na_2O 等。

石英砂可作一般硅砖的原料，大多用作捣打料。石英砂是制造玻璃的主要原料，制玻璃用石英砂的工业要求见表8.2-1。

表8.2-1　玻璃用石英砂的工业指标　%

级　别	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Cr_2O_3	TiO_2
一级	>99	<0.5	<0.05	<0.001	<0.05
二级	>98	<1	<0.1		
三级	>96	<2	<0.2		

5）燧石岩　燧石岩是硅质岩的一种，主要是由玉髓、石英或蛋白石组成的，主要成分为 SiO_2，尚含有 Al_2O_3、Fe_2O_3、CaO、MgO、K_2O、Na_2O 等杂质，颗粒细小，多呈次棱角状，硬度较大。

是一种石英化学沉积岩，常呈层状、结核状，产于其他岩石夹层或岩石中，色灰或白色。在陶瓷工业中，常用作球磨机的研磨介质或衬里，其纯净者经过煅烧可代替石英作为陶瓷胚及釉的原料。

我国山西五台山的复合硅石（亦称赤白硅石）属此类型，亦为胶结硅石，此种硅石因含有均匀的细分散含铁矿物和石英细粒，在加热时，SiO_2 易于转化。

6）粉石英　粉石英是一种颗粒很细和 SiO_2 含量较高的天然石英矿，是硅质母岩在自然界长期风化后的产物，其粒度范围一般为0.1～0.01mm。但它与天然石英砂矿略有区别。石英砂矿中小于0.1 mm细粒级含量少，而且主要是黏土矿物，颜色多呈土黄或其他深颜色；而粉石英中小于325目粒级含量较高，且主要由微细石英颗粒组成，颜色较白。由于风化程度不同，粉石英往往和石英砂共生，主要产自我国江西、湖南和广东等地的粉石英矿床。

7）熔融石英　熔融石英（密度2.22 g/cm^3）是一个统称，它包括了全部石英玻璃（人工合成的除外）。它是天然的石英，包括硅石和水晶，它们的 SiO_2 含量大于99.5%，

经约1 800～2 200℃高温熔化，然后淬冷制得的一种过冷液体，其 SiO_2 含量最低也不得少于99%。纯熔融石英玻璃煅烧到发红放入水中急冷而不开裂，非纯熔融石英玻璃经煅烧急冷后发生炸裂。这是因为熔融石英膨胀系数为 0.54×10^{-6}/℃，是石英膨胀系数的1/18。

1.2 硅质原料的特性

硅质原料虽广泛应用于玻璃、陶瓷、水泥、铸造、冶金、耐火材料、化学等领域，但它在各个行业的工业要求是不同的。这里主要叙述硅质耐火材料对硅质原料的要求。

1.2.1 化学成分与耐火度

用来制造硅砖尤其是优质硅砖的硅石，首先要注意硅石中 SiO_2 的含量和杂质的种类、分布和数量。因为化学组成决定着原料和制品的耐火性能。

硅石中 SiO_2 含量不大于96%。杂质主要是 Al_2O_3、TiO_2 和 R_2O（Na_2O、K_2O）。生产优质硅砖的硅石中 Al_2O_3、TiO_2 和碱性物质含量应尽可能低，三者之和不能超过0.5%。使用硅石制砖时，要控制 Al_2O_3 的含量，一般控制 $Al_2O_3\leqslant$ 1.2%～1.6%，生产优质、特级砖应更少。

TiO_2 不影响石英的转化，但可改进制品的热振稳定性能。

碱类物质严重降低制品的耐火度，它比 Al_2O_3 和 TiO_2 在降低硅质耐火材料的性能方面更有影响。一般规定 Na_2O+K_2O 的总含量不应超过0.2%～0.4%。

化学组成中 Fe_2O_3 和 CaO 也是熔剂，如果它们呈分散状态存在，可视为有益组分。

下列经验公式反应了硅砖中的杂质含量对硅砖溃裂点 T_p 的综合影响：

$$T_p=1\,735-86\,(Al_2O_3+TiO_2+1.6R_2O)$$

硅石中 Al_2O_3、TiO_2 和碱类物质的存在，主要是由于硅石表面自然存在的黏土物质。而大多数硅石中 Al_2O_3 和碱以水云母的形式存在。水云母存在于大矿脉和微气孔中。

质纯、杂质少的硅石，耐火度高。电炉顶衬、焦炉用硅砖要求硅石的耐火度分别大于或等于1 750℃和1 730℃，一般工业炉用硅砖要求硅石耐火度大于或等于1 710℃。

1.2.2 致密度

生产用的硅石原料应有较高的致密性，若质地疏松，则气孔率高，硅石的致密程度用吸水率大小表示。吸水率越高，则硅石致密性差。优质硅石吸水率在1.5%以下。

硅石按致密程度可分为四类，如表8.2-2所列。

表8.2-2 硅石种类

分类	极致密	致密	比较多孔	多孔
吸水率/%	<0.5	0.5～1.5	1.5～4.0	>4
显气孔率/%	1.2	1.2～4.0	4.0～10.0	>10.0

上表中前两类的硅石可作为制优质硅砖的原料，第三种可以和前两类混合使用，或单独用来制造非重要用途的一般硅砖。第四类不能作硅砖原料。耐火制品用硅石的工业指标如表8.2-3所示。

表8.2-3 耐火材料用硅石工业指标

级别	化学成分/%			耐火度/℃	吸水率/%
	SiO_2	Al_2O_3	CaO		
特级品	≥98	≤0.5	≤0.4	≥1 750	≤3.0
一级品	≥97	≤1.0	≤0.5	≥1 730	≤4.0
二级品	≥96	≤1.0	≤1.0	≥1 710	≤4.0

1.2.3 原料类型和石英晶粒的大小

在硅石的煅烧过程中，SiO_2 产生多晶转变，密度发生变化。如煅烧后真密度降低的越快则表明加热时硅石转化速度越快。转变速度快，常是硅砖烧成开裂的原因。硅砖转变速度快慢是以加热时密度的变化来表示的。按硅石原料在1 450℃下煅烧1 h的密度数值大小，硅石又可分为如下4类：

快速转变 密度 <2.40 g/cm³
中速转变 密度 2.40～2.45 g/cm³
慢速转变 密度 2.45～2.50 g/cm³
特慢速转变 密度 >2.50 g/cm³

对快速转变的硅石，烧成控制不当易产生裂纹，造成废品；转变慢的则不易转变完全，转变特慢的更不易转变完全，产品中残留更多的石英，使用中会引起再次体积膨胀。

硅石的类型不同，加热时硅石的转变速度不一。例如，河南铁门的结晶硅石与山西五台的胶结硅石是两种不同类型的硅石，两者石英结晶颗粒大小不同，杂质含量不同，开始急剧膨胀的温度也不同。据研究，加热1 450℃保温1 h，铁门硅石密度为2.54 g/cm³，属特慢转化硅石；而五台山硅石密度为2.38 g/cm³，属快速转化硅石。

石英晶粒大小等显微结构，无疑也要考虑，因为对石英的转化有重要影响。一般而论，粗粒难于转化，细粒易于转化。同是结晶硅石，因结构类型不同，与加热时晶型转变难易、原料是否松散等有密切关系。如上所述，锯齿状结构的结晶硅石，加热时容易转化，膨胀不大并且有不易松散的优点。

硅石的转变速度与晶粒大小、杂质的种类和数量及其分布情况有很大关系，可参见表8.2-4。对硅石原料质量评价，要综合各项性质进行分析，原料的成分、性质确定之后，就可以选用合适的生产工艺条件制砖。所以原料是制砖的先决条件，对原料的研究，是一项重要的基础工作。我国各地硅质原料的性能如表8.2-4所示。

表8.2-4 硅石的晶粒大小与杂质对其性能的影响

特征	耐火度	转化速度	抗渣性能
结晶大小		晶粒小的转化快，特别是向鳞石英转化更为容易	晶粒在的抗渣性强
杂质影响（Al_2O_3、R_2O、Fe_2O_3）	杂质，特别是 Al_2O_3 和 R_2O 使耐火度及荷重软件化温度下降	杂质能促进硅石中石英向鳞石英转化，特别是 Na_2O、CaO、Fe_2O_3 及 MnO 最为有效	杂质会降低抗渣性，尤其是 Al_2O_3，R_2O 更为显著

2 制品

2.1 硅坯

2.1.1 概述

硅砖属于酸性耐火材料，对酸性炉渣抵抗力强，但受碱性渣强烈侵蚀，易被含 Al_2O_3、K_2O、Na_2O 等氧化物作用而破坏，对 CaO、FeO、Fe_2O_3 等氧化物有良好的抵抗性。其中典型产品硅砖具有荷重变形温度高，波动在1 640～1 680℃，接近鳞石英、方石英的熔点（1 670℃，1 713℃）；残余膨胀保证了砌筑有良好的气密性和结构强度。最大缺点是热振稳定性低，其次是耐火度度不高，这限制了其广泛应用。

2.1.2 SiO_2 的晶体及转化

SiO_2 在常压下有七个变体（modification）和一个非晶型变体，即 β-石英，α-石英，γ-鳞石英（tridymite），β-鳞石英，α-鳞石英，β-方石英（cristobalite），α-方石英和石英玻璃。上述各变体间的转变可分为两类。

第一类是石英、鳞石英、方石英之间的转变，属重建型转

变。由于所需活化能大，转变温度高而缓慢，转变温度通常是由晶体表面逐渐向内部进行，并伴随有较大的体积效应。有矿化剂存在时可显著加速转变，无矿化剂时实际上不能转变。有时可通过急冷使高温中稳定的晶型在室温下也能存在。

第二类是上述变体的亚种 α、β、γ 型的转变，属于位移型转变。由于它们在结构上差别很小，因此转变是在一个确定温度下一定要发生的，转变快，而且是可逆的。并伴随有重建型转变小的体积效应。

SiO_2 的各种变体性质列于表 8.2-5。

表 8.2-5　SiO_2 各种变体的性质

变体名称	稳定温度/℃	晶系	结晶习性	密度/g·cm^{-3}	熔点/℃	折射率			双折射
						n_g	n_m	n_p	
β-石英	<573	三方	柱状	2.651	1 713	1.553		1.554	0.0091
α-石英	573～870	六方		2.533					580℃时，0.0076
γ-鳞石英	<117	斜方	矛头状双晶	2.27～2.35（天然） 2，27～2.85（人工）	1 670	1.473	1.469	1.469	0.004
β-鳞石英	117～163	六方		2.24		1.475			
α-鳞石英	870～1 470	六方		2.228					
β-方石英	180～270	斜方	蜂窝状结构	2.33～2.34（天然） 2.31～2.32（人工）	1 730	1.484	1.484	1.484	0.003
α-方石英	1 470～1 713	等轴		2.229		1.466	1.466	1.466	均质的
石英玻璃	<1 713	非晶质		2.203			1.459		均质的

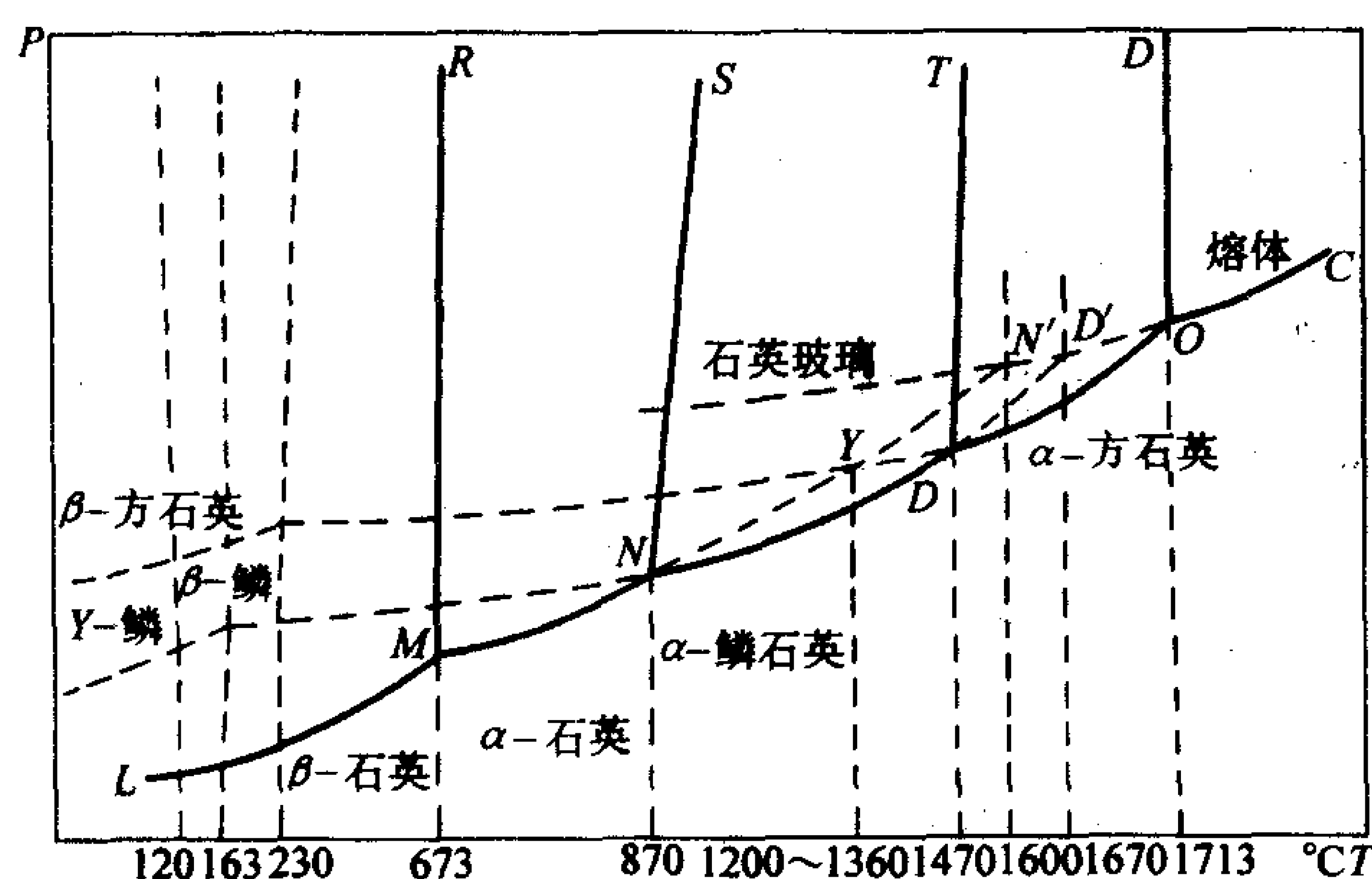


图 8.2-1　SiO_2 相图

由 SiO_2 相图可以看出，α-石英在 870℃较慢地转变为 α-鳞石英。研究表明，此种慢转变必须在长时间缓慢加热，原料经细粉碎，有强的助熔矿化剂（如钨酸钠 Na_2WoO_4）存在的条件下才能实现。这表明鳞石英的生成和存在必须有杂质离子（或矿化剂）存在。由于 SiO_2 各种变体的晶体结构不同，其密度不同，它们在转变过程中有体积效应产生。在某些方面完全转变时体积变化值如表 8.2-6 所示。从表 8.2-6 中看出快速转变时所发生的体积变化比慢速转变时所发生的体积变化小，其中以鳞石英型转变时体积变化较小，方石英型较大。

从 SiO_2 相图来看，方石英的熔点 1 713℃，鳞石英是 1 670℃，而石英是 1 600℃，但鳞石英具有较高的体积稳定性。硅砖中鳞石英具有矛头状双晶相互交错的网络状结构，因而使砖具有较高的荷重软化点及机械强度。当硅砖中有残余石英存在时，由于在使用中它会继续进行晶型转变，体积膨胀较大，易引起砖体结构松散，综上所述，一般希望烧成后硅砖中含大量鳞石英，方石英次之，而残余石英越少越好。在硅砖生产中石英的转变程度用密度衡量，硅砖的密度一般小于 2.38 g/cm^3，优质硅砖的密度在 2.32～2.36 g/cm^3 之间。

表 8.2-6　SiO_2 在转变时的体积变化

主要变体间的慢转变	转变温度/℃	在此温度下的体积效应/%	各种变体的快速转变	转变温度/℃	在此温度下的体积效应/%
α-石英→α-鳞石英①	约 870	+14.4	β-石英→α-石英	573	+0.8～1.3
α-石英→α-方石英	1 250（1 050①）	+17.4	γ-鳞石英→β-鳞石英①	117	+0.5
α-石英→石英玻璃	1 000	+15.5	β-鳞石英→α 鳞石英①	163	+0.5
石英玻璃→α-方石英	高于约 1 150①	约 0.9	β-方石英→α 方石英	260	+2.0～2.8

① 杂质存在的情况下。

2.1.3　矿化剂（mineralizer）的作用及影响因素

矿化剂的作用是加速石英在烧成时转变为低密度的变体（鳞石英和方石英）而不显著降低其耐火度。它还能防止砖坯烧成时因发生急剧膨胀而产生的松散和开裂。

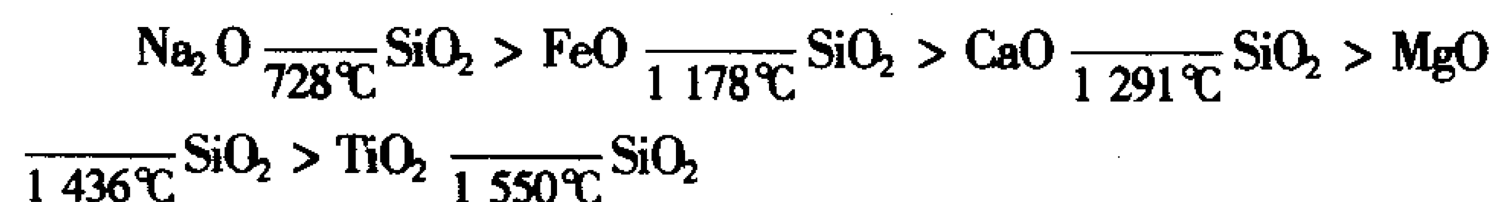
石英转变为鳞石英或方石英时，在矿化剂很少或几乎没有时，α-石英就形成 α-方石英，这种转变称为"干转化"。在干转化时，由于砖体的不均匀的体积膨胀很大，而又无液相缓冲应力，因而引起制品结构松散和开裂，不可能制得良好性能的制品。

当有足够数量矿化剂存在时，β-石英在 573℃转变为 α-石英，在 1 200～1470℃温度范围内，α-石英不断地很快转变为亚稳定方石英，同时 α-石英、亚稳定方石英和矿化剂及杂质等相互作用形成液相，并浸入（石英颗粒在形成亚稳定方石英时出现的）裂纹中，促进以 α-石英和亚稳定方石英不断地溶解于所形成的液相中，使之成为硅氧的过饱和溶液，然后以稳定的鳞石英形态不断地从溶液中结晶出来。这

个转变速度取决于所加矿化剂的性质和数量，所形成的液相缓冲由于体积膨胀所产生的应力，提高砖坯的加热体积稳定性和强度，防止焙烧过程中制品的松散和开裂现象。

矿化剂促使石英鳞石英化能力的大小，主要取决于所加矿化剂与砖坯中硅氧在高温时所形成的熔液的数量和其性质，即液相开始形成的温度，液相的数量、黏度、润湿能力和其结构等。

矿化剂与 SiO_2 所形成的液相的共熔温度越低，越有利于烧成中形成的方石英通过液相向鳞石英转变，矿化剂作用越强，鳞石英越多，晶粒越大。如：



$$Na_2O\underset{728℃}{\overline{\quad}}SiO_2 > FeO\underset{1\,178℃}{\overline{\quad}}SiO_2 > CaO\underset{1\,291℃}{\overline{\quad}}SiO_2 > MgO\underset{1\,436℃}{\overline{\quad}}SiO_2 > TiO_2\underset{1\,550℃}{\overline{\quad}}SiO_2$$

又如有 Al_2O_3 存在时 $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ 系统中的低共熔物在1 170℃开始出现液相，因此在有杂质存在时，CaO 也是强的矿化剂。

矿化作用能力的大小，也和液相是否易被 SiO_2 所饱和，即液相的结晶能力有关。如含 Li_2O、Na_2O、FeO、MnO 等氧化物的液相易被 SiO_2 饱和，具有高的结晶能力，是强矿化剂。

矿化作用以碱金属最强，FeO、MnO 次之，CaO、MgO 较差。但这只能说明矿化作用的强弱，而不是选择矿化剂的标准。在生产中必须根据硅石原料的组成和性质以及矿化剂的作用和性质来决定。如快速转变的硅石原料，若采用强矿化剂，容易使制品产生裂纹而降低烧成成品率。Li_2O、Na_2O、K_2O 等碱金属氧化物，不仅降低砖的高温性能，而且干燥时这类化合物的盐类会析出到砖体表面上来，造成砖坯内外呈现出不同的矿化作用，易裂开，因此一般不宜作矿化剂。

在生产中广泛采用的矿化剂有 CaO，CaO 对硅质原料的耐火度降低不大，并有足够的矿化作用，同时使泥料具有结合性和可塑性，使砖坯干燥后具有一定强度。为了提高石英的转变程度，减少砖坯烧成时的膨胀和松散，以及减少制品的裂纹，还与石英同时加入氧化铁。加入氧化铁可以显著降低液相出现温度和黏度。目前生产中广泛采用石灰-铁质（CaO + FeO）或铁-石灰质（FeO + CaO）矿化剂，以前者的应用较广泛，加入量为：CaO 约2.5%，FeO（Fe_2O_3）0.5%～1.0%。矿化剂的加入量应根据原料特性、制品的性能要求和使用条件来确定，通常加入量不应超过3%～4%。

根据制品的性能要求，不应只局限于钙铁系统，如考虑到氧化铁对碳素沉积现象的影响，使碳素在硅砖气孔中沉积和石墨化，引起焦炉用硅砖砌体结构松散以致破坏，因此对焦炉硅砖可用 MnO 来 CaO 等无铁矿化剂。

除了 FeO、CaO 和 MnO 作为矿化剂外，还有用氟化物，例如 CaF_2，作为矿化剂的。用含氟的化合物作为制造硅砖的矿化剂，可以大大加速石英的转化，转化的开始温度比通用的矿化剂（CaO + FeO）早300℃左右，到1 400℃时转化率已达85%。而对 CaO + FeO 矿化剂此时转化率仅为66%。

在生产条件下，进行了加入氟化物作矿化剂的批量生产，生产工艺除矿化剂成分不同外，其他工艺均与普通硅砖工艺相同，制品性能相似，这说明采用非氧化物（氟化物）作硅砖矿化剂的可能性。

2.1.4　硅砖的制造工艺

（1）原料

硅砖生产工艺中主要的原料有硅石、废硅砖、石灰、矿化剂和有机结合剂。

硅石的原料要求见前一节。废硅砖是硅砖在生产过程中产生的烧成废硅砖可作为原料使用，这可能减少硅砖的烧成膨胀，从而降低烧成废品。尤其是形状复杂的大型和特异型制品，更需要加入较多的废硅砖以提高成品率。一般质量小于25 kg的异型砖可加入20%的废硅砖，大于25 kg 的可加入30%；特异型和大型制品可加入40%。但加入废砖会降低制品的耐火度和机械强度，提高气孔率。因此废硅砖加入量通常控制在20%以下。

石灰是以石灰乳的形式加入坯料中。它起着结合剂的作用，结合砖坯内的石英颗粒，在干燥后增加砖坯的强度，而在烧成过程中则起着矿化剂作用，促进石英的转变。制造硅砖用的石灰应含有不小于90%活性 CaO；$CaCO_3 + MgCO_3$ 不应超过5%；$Al_2O_3 + Fe_2O_3 + SiO_2$ 不超过5%；当含有大粒欠烧的 $CaCO_3$ 颗粒和烧石灰时，会使制品中产生熔洞，必须除去或在球磨机中将磨碎。石灰的块度应不小于50 mm，小块（小于5 mm）含量不超过5%，，大块内部的颜色应与表面相同，不应掺有熔渣，灰分等杂质。也可采用硅酸盐水泥代替石灰作结合剂使用。

生产中采用的矿化剂主要有轧钢皮（铁鳞），平炉渣，硫酸渣，软锰矿等。我国各厂多采用轧钢皮作矿化剂，对轧钢皮要求其 $Fe_2O_3 + FeO > 90\%$。为使轧钢皮在配料中均匀分布以达到良好的矿化作用，必须在球磨机中细粉碎，使粒度 > 0.5 mm 的不超过1%～2%，< 0.088 mm 的应不小于80%。

为了提高坯料的可塑性和砖坯干燥后强度，坯料中应加入一定量的有机结合剂。最常用的是亚硫酸纸浆废液。

（2）颗粒组成

硅质坯体在加热时的松散和烧结能力取决颗粒中粗细两种粒度的性质和数量。粗颗粒转变在很大程度上发生在细颗粒转变和砖体开始形成（烧结）之后。所以粗颗粒转变时体积膨胀是砖体趋于松散以至开裂的基本因素。烧成时转变程度越高，粗颗粒的松散作用也越大。相反细颗粒多处于颗粒堆积的孔隙中，不仅细颗粒本身的膨胀对砖坯的膨胀影响小，而且在高温下它与矿化剂作用使烧结能力增强。特别是小于0.088 mm 的细颗粒是促进砖坯烧结具有最大活性的部分。因此希望在砖坯中有足够的细颗粒含量，以提高砖坯的烧结性。采用细颗粒组成的砖坯时，在烧成时有利于减少膨胀，减少砖体的裂纹和体积变化，提高成品率，还可提高制品中鳞石英的含量，但泥料颗粒过细，也将导致硅砖气孔率的提高。实验证明硅砖烧成时产生裂纹松散倾向以及砖的密度是随临界粒度的减小而降低。因此为了提高砖的鳞石英化程度减小体积变化和裂纹产生，提高成品率，采用较小的临界粒度是有利的。一般硅砖的临界粒度以2～3 mm 为宜。以脉石英为原料时，多采用2 mm 为临界颗粒。

（3）成形

硅砖成形的特点表现在硅砖坯料成形特性和硅砖砖型形状复杂与质量差别大等方面。硅质坯料是质硬、结合性和可塑性低的瘠性料，因此它受压而致密的能力低。硅质坯料的成形性能受其颗粒组成、水分和加入物的影响。调整这些因素可以改善坯料的成形性能。对任何组成的坯料，增加成形压力都会提高硅砖密度。为了保证制得致密砖坯，成形压力应不低于100～150 MPa。成形砖坯的体积密度一般波动在2.2～2.3 g/cm^3。硅砖烧成时砖体膨胀，因此砖模的尺寸要相应的缩小。通常烧成线膨胀率波动在2%～3.5%。

（4）烧成

硅砖在烧成过程中产生相变，并有较大的体积变化，加上砖坯在烧成温度下形成的熔液量较少（约10%左右），使其烧成较其他耐火材料困难得多。硅砖的烧成制度与砖坯在烧成过程中所发生的一系列物理化学变化，加入物的数量和性质，坯体的形状大小以及烧成窑的特性等因素有关。

1）硅砖在烧成过程中的物理化学变化　在150℃以下从砖坯中排出残余水分。

在450℃时，$Ca(OH)_2$开始分解；450～500℃时，$Ca(OH)_2$脱水完毕，硅石颗粒与石灰的结合破坏，坯体强度大为降低。

在550～650℃范围β-石英转变为α-石英，由于转变过程中伴有0.82%的体积膨胀，故石英晶体将出现密度不等的显微裂纹。

在600～700℃间，CaO与SiO_2的固相反应开始，砖坯强度有所增加

至1 000～1 100℃有固溶体状α-$CaO·SiO_2$与$FeO·SiO_2$生成。[$CaO·SiO_2$-$FeO·SiO_2$]部分地或全部地与杂质和矿化剂作用生成液相。砖坯外表呈现为玫瑰色继之转变为淡黄色，同时砖坯的强度急剧提高。

从1 100℃开始，石英的转变速度大大增加，砖坯的密度也显著下降，此时砖坯体积由于石英转变为低密度变体而大为增加。虽然此时液相量也在不断增加，但在1 100～1 200℃范围内仍易产生裂纹。

在1 300～1 350℃时，由于鳞石英和方石英数量增加，砖坯的密度降低得多。此时液相粘度仍很大，对内应力的抵抗性还弱，生成裂纹的可能性存在。

当加热到1 350～1 430℃时，石英的转变程度和由此产生的砖体膨胀大大增强，在这一温度范围内，加热得越缓慢，石英溶于液相再结晶生成的鳞石英量越多，方石英生成量越少，砖体生成裂纹的可能性也越小。如果加热过快，特别是在氧化气氛下迅速加热，石英转变为方石英，使砖坯松散并出现裂纹。

2）烧成制度　在600℃以下时虽有βα石英转变以及伴随的体积膨胀，但由于坯体的导热性低，加热时坯体中心部分温度低于表面处，因此βα石英转变不是在一瞬间进行，而是发生在窑空间的某一温度范围内。这个转变在坯体内不会引起很大的应力，且对坯体强度影响不大，因此，在此阶段内可用较快而均匀地升温速度烧成。

在700℃以上至1 100～1 200℃温度范围内，因砖坯体积变化不大，强度逐渐提高，不会产生过大应力，只要保证砖坯加热均匀，可尽快升温。

1 100～1 200℃至烧成终了温度的高温阶段，硅砖的密度显著降低，晶体转变及体积变化集中地发生在这一阶段。它是决定砖坯出现裂纹与否的关键阶段。这个阶段升温速度应逐渐降低，并能缓慢均匀升温。

为了在高温阶段使温度缓慢均匀上升，在生产中通常采用弱还原火焰烧成。同时还可以使窑内温度分布均匀，减少窑内上下温差，避免高温火焰冲击砖坯，达到软火（均匀缓和火烧成）烧成要求。

硅砖最高烧成温度不应超过1 430℃。烧成温度过高时，由于方石英生成量多，会增加烧成废品率。硅砖烧成至最高烧成温度后，通常根据制品的形状大小，窑的特性，硅石转变难易，制品要求的密度等因素，给以足够的保温时间。一般波动于20～48 h。

硅砖烧成后的冷却，高温下（600～800℃以上）可能快冷，低温时因有方石英和鳞石英的快速晶型转变，产生体积收缩，故应缓慢冷却。

在制定烧成曲线时，除应符合上述要求外，还应考虑：①原料的加热性质；②加入物的数量和性质；③砖块的形状大小。其他如烧成窑的结构、大小、装窑方法、窑内温度分布等均有影响。

烧成升温速度一般可划分为如下几个阶段：

温度范围/℃	升温速度/℃·h^{-1}
20～600	20
600～1 100	25
1 130～1 300	10
1 300～1 350	5
1 350～1 430	2

因硅砖荷重变形温度高，故装窑（装车）可采取立装。对于大型异型砖，为了避免受高温火焰冲击而局部过热产生裂纹，应采取包挡。

2.1.5　硅砖的主要技术指标

硅砖中主要矿物组成为鳞石英、方石英、石英和玻璃相，我们希望硅砖中鳞石英越多越好，而方石英含量越少越好，其理化指标见表8.2-7。其中热风炉用硅砖的理化指标见表8.2-8、玻璃窑用硅砖理化指标见表8.2-9、焦炉用硅砖理化指标见表8.2-10。在硅砖砖生产中，一般是通过测定硅砖的真比重，来间接了解硅砖中鳞石英、方石英、石英和玻璃相的含量，也就是了解硅石因加入矿化剂，经煅烧后转化的完善程度。据研究，硅砖真比重与矿物组成有表8.2-11所示的关系。

表8.2-7　硅砖的理化指标

项目		指标		
		GZ-96	GZ-95	GZ-94
$W(SiO_2)$/%		96	95	94
$W(Fe_2O_3)$/%		1.0	1.2	1.4
显气孔率/%		22（24）		
常温耐压强度/MPa	单重<20 kg	35（30）		
	单重≥20 kg	30（25）		
0.2 MPa荷重软化开始温度/℃		1 660	1 650	1 640（胶结硅石1 620）
密度/g·cm^{-3}		2.34	2.35	

表8.2-8　热风炉用硅硅的理化指标

项目		指标	
		拱顶炉墙砖	格子砖
SiO_2/%	≥	95	
常温耐压强度/MPa	≥	35	30
显气孔率/%	≤	22	23
蠕变率/%（0.2 MPa，1 550℃，50 h）	≤	0.8	
密度/g·cm^{-3}	≤	2.35	
热膨胀率（1 000℃）/%	≤	1.26	
残余石英/%		提供数据	

表8.2-9　玻璃窑用硅砖的理化指标

项目		指标			
		BG-96A	BG-96B	BG-95A	BG-95B
SiO_2/%	≥	96	96	95	95
Fe_2O_3/%	≤	0.8	1.0	1.2	1.2

续表 8.2-9

项目		指标			
		BG-96A	BG-96B	BG-95A	BG-95B
熔融指数 单重<20 kg的砖 单重≥20 kg的砖	≤	 0.5 0.6	 — —	 0.7 0.7	 — —
0.2 MPa荷重软化开始温度/℃	≥	1 680	1 670	1 660	1 650
显气孔率/%	≤	22（24）			
常温耐压强度/MPa 单重<20 kg的砖 单重≥20 kg的砖	≥	 35（30） 30（25）			
密度/g·cm⁻³	≤	2.34		2.35	

注：括号内的数值为手工砖指标。

表 8.2-10 焦炉用硅砖的理化指标

项目		指标	
		炉底、炉壁	其他
SiO_2/%	≥	94	
0.2 MPa荷重软化开始温度/℃	≥	1650（胶结硅石 1 620）	
重烧线变化 1 450℃×2 h/%		+0.2 0	
显气孔率/%	≤	22（23）	24
常温耐压强度/MPa	≥	30	25
密度/g·cm⁻³	≤	2.34	2.35
热膨胀率（1 000℃）/%	≤	1.28	1.30

注：括号内数值为手工成形砖

表 8.2-11 硅砖真比重与矿物组成的关系

硅砖密度/g·cm⁻³	鳞石英/%	方石英/%	石英/%	玻璃相/%
2.33	80	13	1	7
2.34	72	17	3	8
2.37	63	17	9	1
2.39	60	15	9	6
2.40	58	12	12	18
2.42	53	12	17	18

2.2 硅质绝热板

绝热板是轻质硅砖的一种，它主要是由耐火填料、纤维、结合剂制成的一种保温耐火材料。20世纪70年代初，西方采用了连铸用中间包内衬使用绝热板新技术，取消了砌砖加涂料经烘烤后才能使用的热中间包衬，改热包为冷包，不经烘烤直接使用。采用绝热板砌筑连铸中间包内衬。实现“冷包开浇”，可以节约大量能源和降低耐火材料消耗，减少中间包清渣，砌包工作量，加快中间包周转，对炼钢单位提高经济效益和连铸比有显著的效果。

2.2.1 硅质绝热板的生产工艺

(1) 原料

1) 石英砂 硅质绝热板以石英砂为骨料。SiO_2 含量大于96%，耐火度 1 730～1 740℃。为保证成形作业顺利和提高产品的保温性能，宜选用 120～180 目粒度的石英砂制板。

2) 硅酸铝纤维 是用硅酸铝质耐火原料，经熔融喷吹而得到的纤维材料。耐火度在 1 780～1 790℃之间。具有体积密度小，热导率低，耐热振性好的优点。

3) 矿渣棉 由熔融的工业炉渣经喷吹法或多辊离心法制得的纤维材料。

4) 结合剂 通常选用炭化率高、结合力强、固化温度低的酚醛树脂作为生产中间包绝热板的结合剂。

5) 添加剂 为提高料浆在成型时的可塑性和悬浮性，以及增强绝热板高温状态下的抗渣性和抗冲刷能力，必须加入特定的添加剂。

(2) 生产工艺流程中间色绝热板生产流程见表 8.2-2。

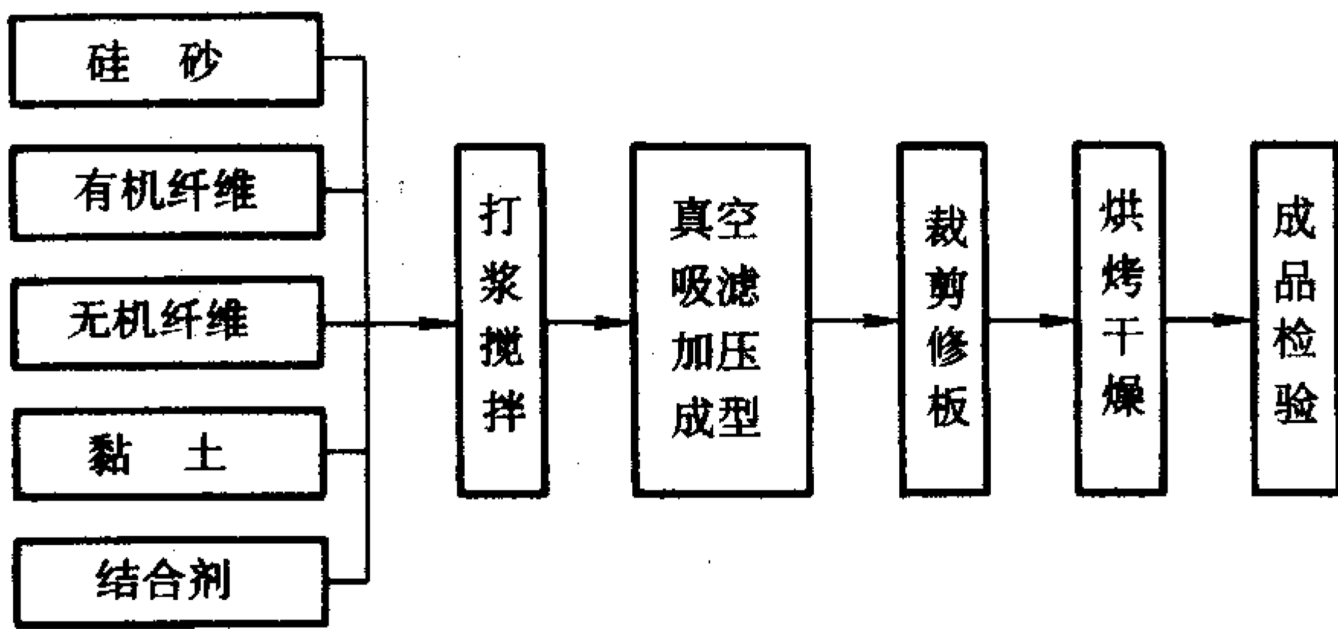


图 8.2-2 中间包绝热板生产工艺流程

2.2.2 硅质绝热板的主要技术指标

硅质绝热板的主要技术指标见表 8.2-12。

表 8.2-12 硅质绝热板的主要技术指标

项目		指标		
		LGJ-1	LGJ-2	LGJ-3
SiO_2/%	≥	84	84	80
灼减/%	≤	6.5	—	—
耐火度/℃	≥	1 670	1 670	1 650
热导率（1 000℃）/W·(m·K)⁻¹	≤	0.45	—	—
体积密度/g·cm⁻³		$1.3^{+0.2}_{-0.1}$	$1.5^{+0.2}_{-0.1}$	—
透气度 AFS		2～7	—	—
显气孔率/%	≤			
常温抗折强度/MPa	≥	2.5	3.9	—
残余水分/%	≤	0.6	0.6	—
含水量/%		—	—	8～12

2.3 熔融石英制品

熔融石英膨胀系数为 0.54×10^{-6}/℃，是石英膨胀系数

的 1/18，是 SiC 的 1/9。熔融石英是所有耐火材料膨胀系数最小的材料，表现出该熔融石英制品热稳定性和体积稳定性好，高温强度大，耐酸性强，高温黏度大，能抗高温下有害介质，中性盐类与碳酸等气体的侵蚀。同时，石英陶瓷在注浆成形、干燥和烧成中的收缩很小，总的线收缩一般不会超过 5%，采用简单的注浆方法就能做出尺寸准确的形状复杂的各种制品。熔融石英是玻璃体，具有透明性，介稳态，在高温下会析晶。析晶结果使其失去透明，膨胀系数增加（由 0.54×10^{-6}/℃增加到 10×10^{-6}/℃），使得其制品结构变得疏松，强度和热稳定性迅速降低，缩短了熔融石英制品的使用寿命。熔融石英制品主要有熔融石英水口和熔融石英窑具。

2.3.1　熔融石英水口（fused silica nozzle）

熔融石英水口是钢铁工业连铸用耐火材料功能件，它不但有良好的热振稳定性，而且还要有高温下耐钢水侵蚀和冲刷性。熔融石英水口是以熔融石英玻璃作为原料，经过一系列工艺过程而挠制成的。在整个工艺过程中，使在最终石英水口中不含有 α-方石英相及尽量少的 α-石英相为最佳工艺。在水口中含有 α-方石英相及 α-石英相对其成品的理化性能将产生极其不良的影响，从而导致石英水口成品率以及使用质量下降。

（1）熔融石英水口的生产工艺及要点

1）原料　熔融石英玻璃，纯熔融石英玻璃为无色透明或半透明，或呈乳白色，几何形状不规则。其化学成分要求 SiO_2 含量大于 99.4%，总铁量小于 0.5%，杂质微量。

2）原料拣选、清洗　一级熔融石英玻璃为透明的熔融石英玻璃，分散型或点状黑芯和雪雾状气泡的熔融石英玻璃总量小于 1%。二级熔融石英玻璃为透明熔融石英玻璃和雪雾状气泡的熔融石英玻璃共生一起，集中型黑芯熔融石英玻璃总量小于 5%。熔融石英玻璃须经清水反复冲洗，清除尘土和粉状杂质。

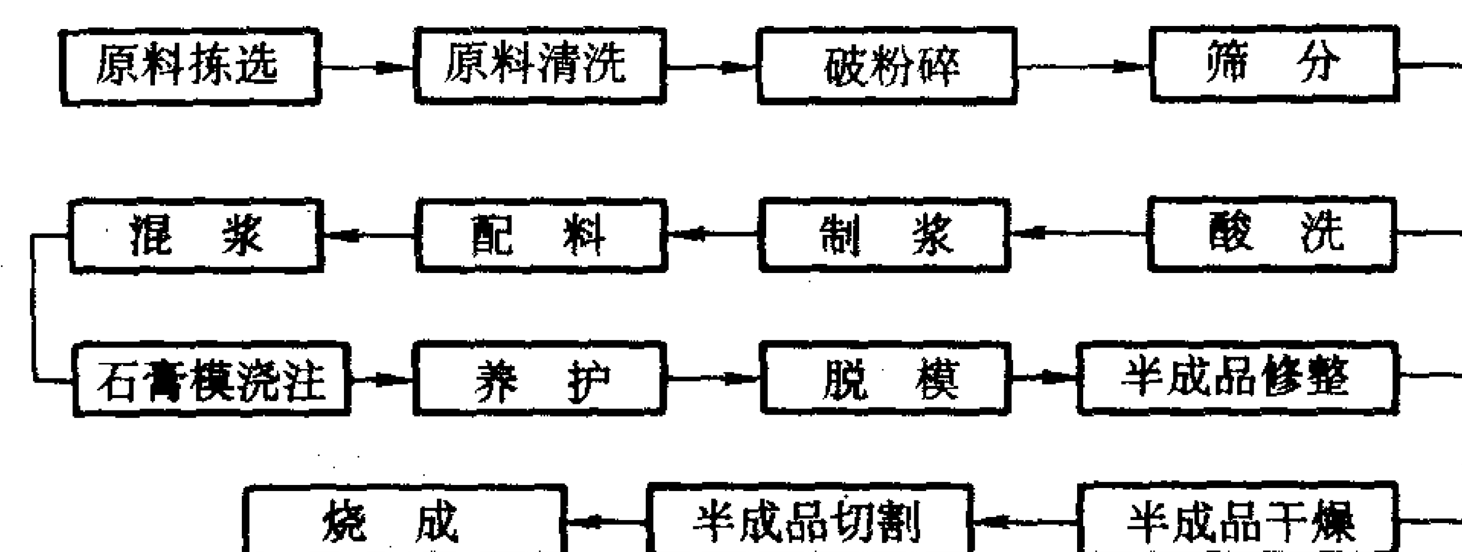
3）破粉碎、酸洗　将清洗后的块状熔融石英破粉碎成所要求的粒度，酸洗后并清水冲洗，达到除铁的目的。

制浆、配料和混浆

一般将 80 目以下的颗粒用来制浆，以一定比例的料、球、水混合后球磨。按级配要求，将不同粒级的物料混合制浆，以获得稳定性高、流动性能适宜的浇注泥浆。

浇注、半成品的修整　将制备好的泥浆在石膏模中浇注成形，脱模时间视坯体大小、气温等因素而定，一般控制在 5～12 h。产品脱模后需须进行修整，用泥浆补好缺棱掉角部分，使半成品光洁。

4）干燥、烧成　一般烧成温度在 1 100～1 200℃之间。熔融石英的烧结为扩散传质的固相烧结，而方石英化是烧结中的一大障碍。由于方石英晶体的形成，坯体强度下降，热膨胀急剧升高，使材料的优良抗热振性丧失贻尽，所以必须将坯体开始方石英化的温度作为烧成的上限温度。同时，为防止方石英化，宜采用快速升温，急剧冷却和尽量缩短高温时的保温时间的烧成工艺。



（2）熔融石英水口的技术指标（表 8.2-13）

表 8.2-13　熔融石英水口的技术指标

项　目	指　标	
	长水口 CRS-99	浸入式水口 QRS-99
SiO_2/%　≥	99	
显气孔率/%　≥	19	18
体积密度/$g\cdot cm^{-3}$	1.82	1.84
常温耐压强度/MPa	40	
热膨胀率（1 000℃）/%	提供实测数据	

2.3.2　熔融石英窑具

由于熔融石英是所有耐火材料膨胀系数最小的材料，表现出该窑具热稳定性和体积稳定性好、高温强度大、耐酸性强，高温黏度大，能抗高温下有害介质、中性盐类与碳酸等气体的侵蚀。熔融石英是玻璃体，具有透明性、介稳态，在高温下会析晶。析晶结果使其失去透明，膨胀系数增加（由 0.54×10^{-6}/℃增加到 10×10^{-6}/℃），使得窑具结构变得疏松，强度和热稳定性迅速降低，缩短了窑具的使用寿命，以致于实际使用寿命不如 SiC 窑具和堇青石窑具。这就要求熔融石英纯度高，SiO_2 含量要求大于 99%，碱金属、碱土金属氧化物含量越低越好。熔融石英是瘠性原料，无可塑性，难于成型。要作为耐火窑具使用，必须使用塑性好的结合剂。

熔融石英窑具主要有匣钵、玻璃水平钢化炉用石英陶瓷辊、浮法玻璃窑用闸板砖、浮法玻璃退火炉用空心辊、金属带材热处理炉用空心辊等。

编写：李远兵（武汉科技大学）

第3章　硅酸铝质耐火材料

1　概述

铝硅系耐火材料是耐火材料中的主要品种之一，在耐火材料工业中占有相当重要的位置。目前硅酸铝质耐火材料广泛地应用于冶金工业的高炉、热风炉、蓄热室、加热炉、均热炉、退火炉及铸锭系统等方面。机械工业、石油化工工业、动力工业以及轻工业等系统所用的各种加热或燃烧的热工设备均广泛地采用此类制品作为各种炉体的结构材料。从世界耐火材料的发展趋势看，近年来，硅酸铝质耐火制品与其他品种一样，正向着高效优质的方向发展。

1.1　硅酸铝质耐火材料的分类

铝硅系耐火材料是以 Al_2O_3 和 SiO_2 为基本化学组成的耐火材料。按所用原料的矿物组成、化学成分和生产工艺的不同，可进行不同的分类。对于主要采用天然原料生产的制品，根据制品中的 Al_2O_3 和 SiO_2 含量的多少，可分为三类。

1）半硅质制品　Al_2O_3 含量为15%～30%；

2）黏土质制品　Al_2O_3 含量为30%～46%（根据我国原料的组成特点，一般为30%～48%）；

3）高铝质制品　Al_2O_3 含量大于46%（根据我国原料的组成特点，一般大于48%）。

半硅质制品是用半硅质黏上、原生高岭土或蜡石等原料制成，故其 Al_2O_3 含量低，不超过30%。黏土质制品是以耐火黏土为主要原料，将一部分黏土燃烧成熟料化作为颗粒料，与部分生黏土配合而成。高铝制品可采用 Al_2O_3 含量大于46%的各类高铝原料制成。用天然高铝矾土生产的高铝制品根据其 Al_2O_3 含量的不同，习惯上可分为Ⅰ等（$Al_2O_3 \geq$ 75%）、Ⅱ等（Al_2O_3 60%～75%）、Ⅲ等（Al_2O_3 48%～60%）。各类制品的化学矿物组成如表8.3-1所示。

若制品是以主要原料的性质为特征，则制品也可以用原料名称命名。如以蜡石为主要原料生产的制品称蜡石砖，以硅线石或红柱石为主要原料生产的制品分别称为硅线石砖和红柱石砖。若制品用人造原料（如烧结刚玉、电熔刚玉、合成莫来石）为主要原料生产，则按制品中的主晶相进行分类，如莫来石砖、刚玉莫来石砖。

表8.3-1　硅酸铝质耐火制品的化学矿物组成及其化学性质

制品名称		化学组成/%		原料名称	主要矿物相	化学性质
硅质		SiO_2	>93	硅石	磷石英、方石英、残存石英、玻璃相	酸性
半硅质		Al_2O_3	15～30	半硅黏土、叶蜡石黏土加石英	莫来石、石英变体、玻璃相	半酸性
黏土质		Al_2O_3	30～48	耐火黏土	莫来石（约50%）和玻璃相	弱酸性
高铝质	Ⅲ等	Al_2O_3	48～60	高铝矾土加黏土	莫来石（约60%～70%）和玻璃相	弱酸性 近似中性
	Ⅱ等	Al_2O_3	60～75	高铝矾土加黏土		
	Ⅰ等	Al_2O_3	>75	高铝矾土加黏土		
刚玉质		Al_2O_3	>95	高铝矾土加工业氧化铝 电熔刚玉加工业氧化铝	刚玉、少量玻璃相	近似中性

1.2　与硅酸铝系耐火材料有关的相图

1.2.1　Al_2O_3-SiO_2 二元系统相图

Al_2O_3-SiO_2 系统状态图是硅酸铝质耐火材料最重要的理论基础。虽然在1907年就发表了一张 Al_2O_3-SiO_2 系相图，但是这份相图并没有一致的结果，数十年来先后就曾提出过有二十种之多，其中比较著名的一种，如图8.3-1所示。

从图中看出，问题争论的焦点主要集中在二元化合物"莫来石"的熔化问题，即莫来石是否为一致熔融化合物？莫来石是否形成固溶体？J.A.Pask等曾提出两种平衡说：稳定状态为分解熔融；介稳状态为一致熔融。目前，根据实验证明得出：在空气中试验（非密封条件下），莫来石应为不一致熔融化合物；当使用高纯原料并在密封条件下作相平衡时，则莫来石为一致熔融化合物。所以一般硅酸盐材料中，特别是在工业生产条件下，莫来石多以不一致熔融状态存在。它在熔融或析晶过程中的转熔关系为：



$$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \longrightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3 + L$$

其中刚玉（α-Al_2O_3）为析晶能力很强的矿物，有利于莫来石熔融分解反应的进行，这就有利于莫来石的不一致熔融。另外，当有杂质成分存在，特别是碱金属氧化物存在时，促进莫来石的熔融分解。所以在分析生产实际问题时，将莫来石视为不一致熔融化合物较宜。

莫来石和刚玉之间能否形成固溶体这一问题已经肯定。莫来石的实际组成不是固定的，它的 Al_2O_3 含量波动于71.856%～77.596%之间，相当于化学式 A_3S_2～A_2S 之间的组成。在硅酸盐中常见的莫来石晶体应视作 A_3S_2 与 A_2S 间的固溶体（习惯上以 A_3S_2 表示）。实验表明，在1 800℃高温下，有明显的气化现象，产生 SiO。由于 SiO 的气化，不仅影响莫来石的组成向 A_2S 方向转变，而且也促使刚玉的形成。在这些状态图中的共熔温度稍有差别，但并不影响该系统的基本特性。

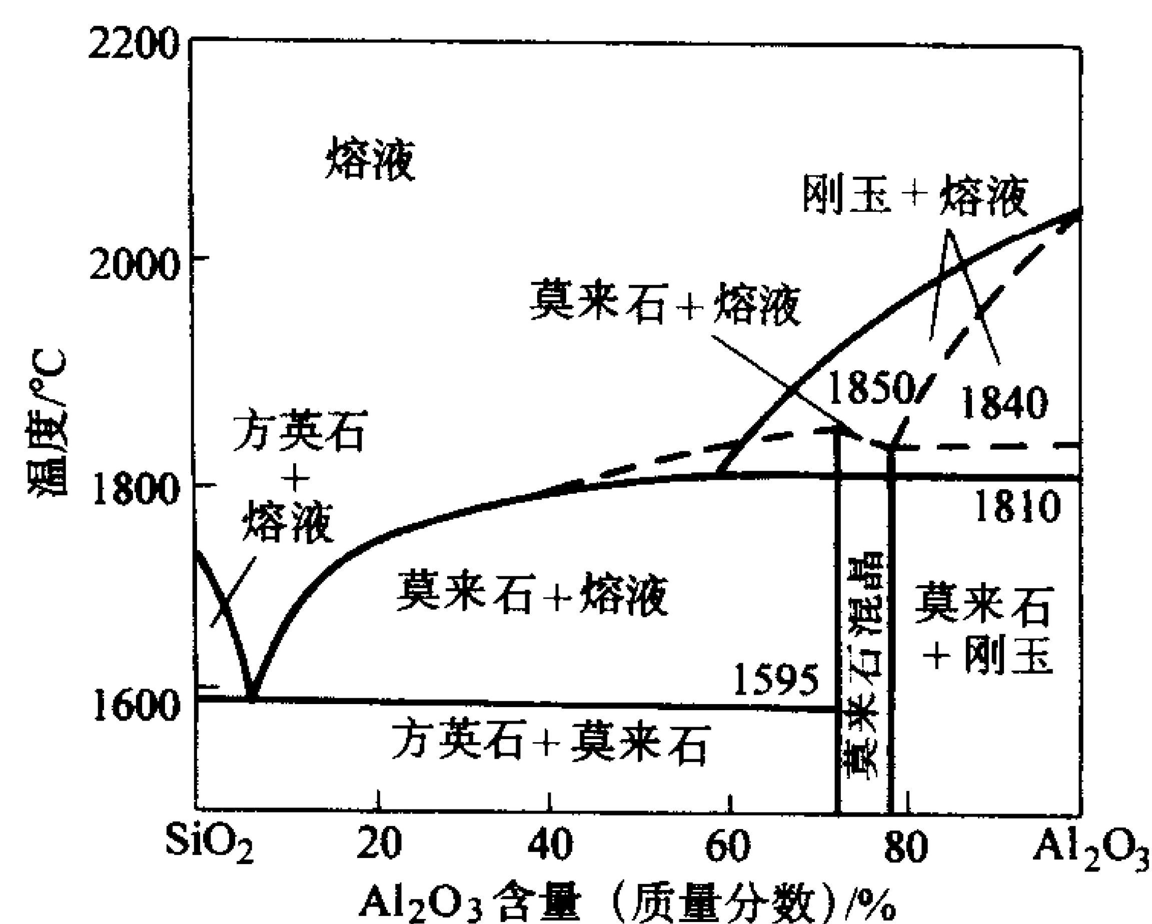


图8.3-1　Al_2O_3-SiO_2 系二元系统相图

莫来石习惯上以 A_3S_2 表示，其化学组成为 Al_2O_3 71.8%，SiO_2 28.3%，SiO_2 与莫来石间有一共熔点（共熔温度为 1 595℃）。共熔点组成为 Al_2O_3 5.5%、SiO_2 94.5%。莫来石和刚玉（α-Al_2O_3）之间有一低共熔点（< 1 850℃），当以不一致溶化时，则它的转折点（分解点）温度为 1 810℃。

在 SiO_2-A_3S_2 系统中，存在的固相为莫来石和方石英，莫来石数量随 Al_2O_3 含量增高而增多，熔融液相数量相应减少。从熔融曲线（液相线）看出，当系统中 Al_2O_3 含量低于 15%时，液相线陡峭。当成分略有波动时，完全熔融温度明显地改变。因此，从共熔点组成到 Al_2O_3 含量为 15%范围内的原料不能作为耐火材料使用。系统中 Al_2O_3 含量大于 15%至莫来石组成点的一段范围内，液相线平直，成分的少量波动引起完全熔融温度的变化不太大，且随 Al_2O_3 含量增多而提高。

从平衡图可以看出，温度从 1 587℃上升到 1 700℃左右的温度范围内，液相线较陡，液相量随温度升高而增加的速度较慢。1 700℃温度以上时，液相线较平，液相量随温度升高迅速增加。这一特征决定了黏土制品的荷重软化开始温度不太高和荷重软化温度范围宽的基本特征。

在 A_3S_2-刚玉系统中，Al_2O_3 含量越高，刚玉量也越多。此系统中的高铝制品具有比黏土制品高得多的耐火性质。

综上所述，Al_2O_3-SiO_2 系统中，在常温下的固、液相的数量及其比例、共熔温度的高低以及液相数量随温度升高的增长速度等因素决定着制品的高温性质。因此可凭借理论上的分析来判断制品的耐火性质。但还必须注意到，制品的耐火性质不仅取决于上述几方面因素，而且还取决于液相在高温下的特性（如液相的组成和黏度等）。后者则与原料及制品中存在的杂质成分的种类和数量有直接关系。

1.2.2 杂质氧化物-Al_2O_3-SiO_2 三元系相图

在天然原料中均含有 5～6 种常见的杂质氧化物，主要有 TiO_2、Fe_2O_3、CaO、MgO 及 R_2O 等。这些成分起熔剂作用，降低液相的生成温度及其黏度，增大了液相的生成数量，提高液相对固相的溶解速度和数量。但各成分所起的熔剂作用的强弱程度不同，可从有关的三元系统状态图中分析它们的影响关系。

在 Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 三元系统中，当材料中 Na_2O 含量为 1%时，组成点在莫来石初晶区内时，形成莫来石-鳞石英-钠长石间的共熔点（1 050℃），其液相形成量为 13.0%。当温度达到 1 500℃时，液相量递增到 55.695%。当组成点在刚玉初晶区内，形成刚玉-钠长石-理石间的共熔点（1 063℃），其共溶组成为 Na_2O 9.8%，Al_2O_3 23.8%，SiO_2 62.4%。在该温度下形成共熔液相量为 7.05%。

在 K_2O-Al_2O_3-SiO_2 三元系统中，见图 8.3-2，可知存在一个三元化合物钾长石，在 950℃分解溶融为白榴石和液相。当 Al_2O_3/SiO_2 质量比小于 2.55 并有 K_2O 时，硅酸铝系材料的组成点主要在莫来石初晶区内，起始熔温度为 985℃，共熔点组成为 9.56% K_2O、10.1% Al_2O_3 和 79.455% SiO_2。当 Al_2O_3/SiO_2 质量比大于 2.55 时，则处于莫来石-刚玉-石榴石组成的三角形内，为刚玉初晶相，其始熔温度为 1 315℃。若黏土原料或黏土质制品中 K_2O 含量为 1%时，则在此共熔点温度下就可形成 10.5%的共溶液相，当温度升高到 1 500℃，则液相量迅速增加到 43.55%。

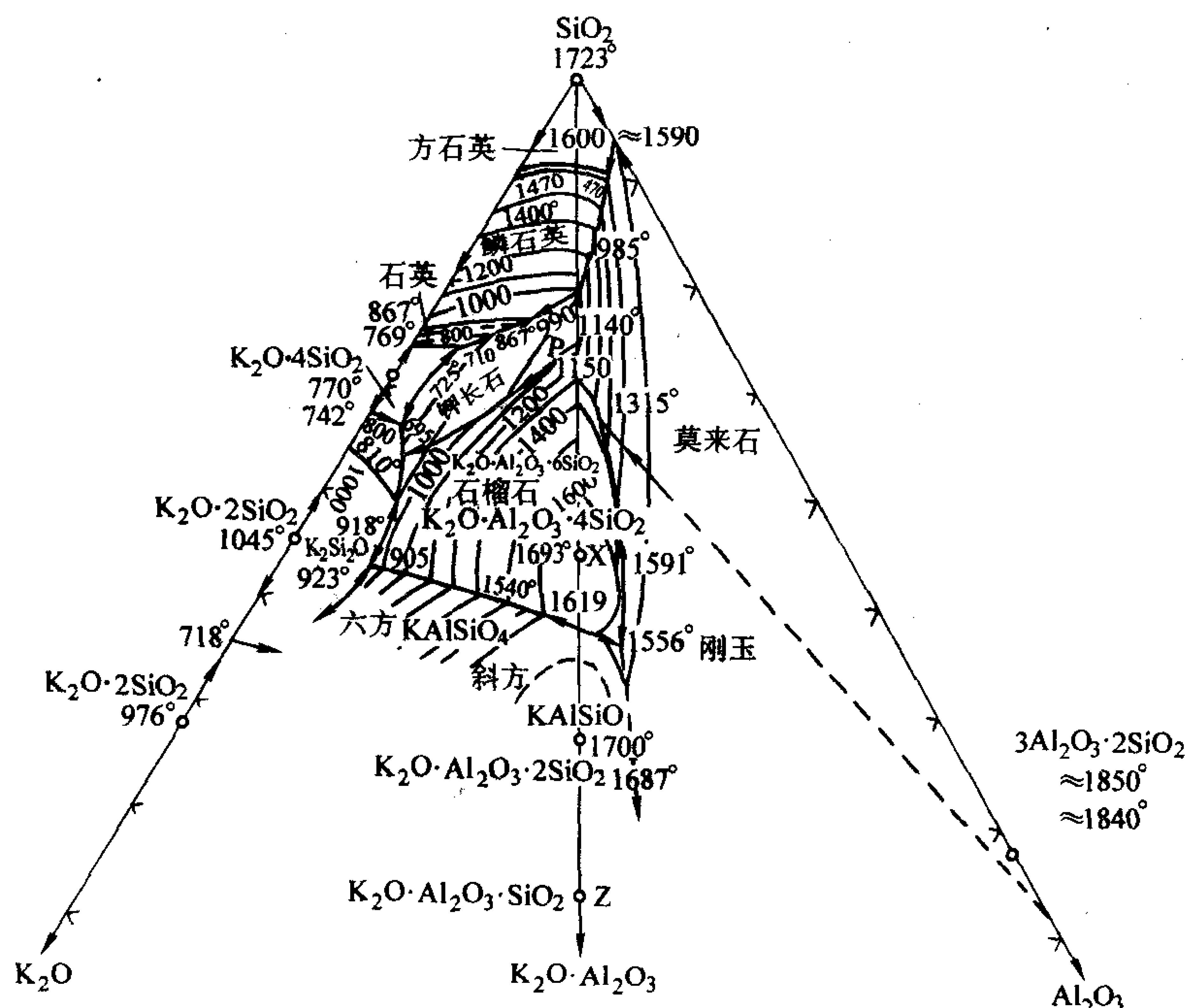


图 8.3-2 K_2O-Al_2O_3-SiO_2 系统相图

在 MgO-Al_2O_3-SiO_2 系统中，存在两个三元化合物，堇青石和假蓝宝石。两者都在熔化时分解，假蓝宝石初晶区很小，研究不多。堇青石是该系统中一个重要的三元化合物，由于它的热膨胀系数很低有利于改善制品的热震稳定性，故应用范围较广。

在 CaO-Al_2O_3-SiO_2 三元系统中，从图 8.3-3 可以看到，当材料的组成点在莫来石初晶区内，形成钙长石（CAS_2）—莫来石-鳞石英间的共熔点 1（1 345℃），其熔液相量达 10%左右。当温度升高到 1 500℃时，液相量增到 31.2%。

在 TiO_2-Al_2O_3-SiO_2 系统中，TiO_2 在硅酸铝质原料中存在一定的数量，一般波动于 1%～3.5%。从 TiO_2-Al_2O_3-SiO_2 三元系统状态图看到其最低共熔点温度为 1 490℃，开始形成熔液的数量为 8.1%；1 500℃时熔液增加到 9.1%。温度继续升高，溶液数量随 TiO_2 含量的增多而迅速增加。因此，在高铝质制品中，当采用 TiO_2 的含量较高的原料时，制品的荷重软化温度和高温蠕变性均有明显的降低。

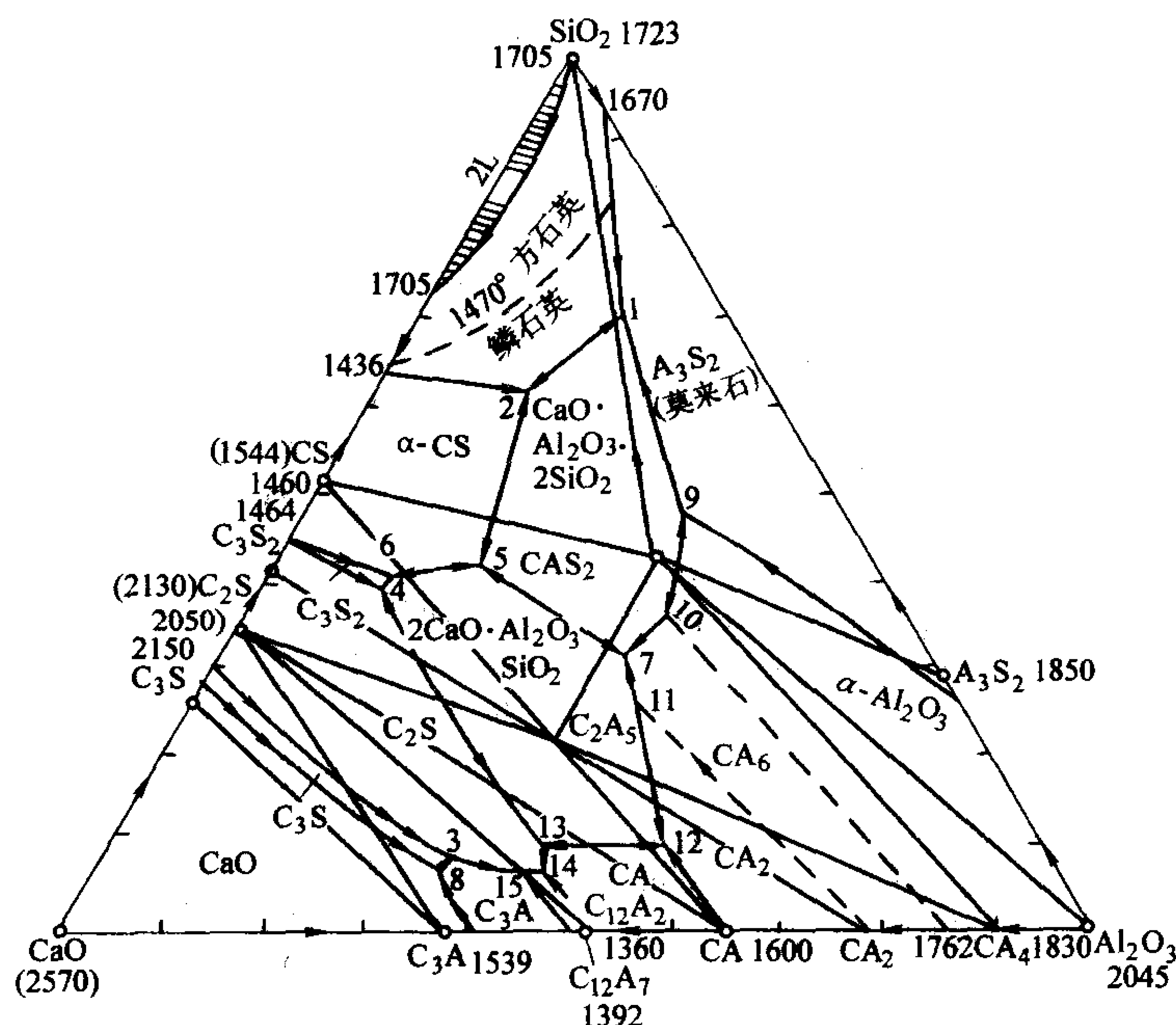


图 8.3-3　$CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 相平衡图

综上所述，杂质成分中以 R_2O 的危害最大，即使其存在数量很低（<1%），使制品在 1 000℃左右就能生成共熔液相，明显地降低了制品的耐火性和高温结构强度。在使用过程中，含有碱类成分的熔渣或气体均对硅酸铝质制品具有严重的腐蚀作用。但是，只要熔剂成分的数量不是很多，则其中某一成分的数量稍多时，不会有明显的影响。而且，共熔液相生成温度越低，液相生成量就相对越多，随着温度升高，增长速度也越快、杂质成分的熔剂作用也越强，因而对制品耐火性能的影响也越大。

还应该了解到，系统状态图所表示的反应是达到平衡时的情况，是一种理想平衡状态。在工业生产条件下，是不可能达到此种状态的，这就使得实际生产的制品的相组成与同温度时的理论平衡相组成不相吻合。如粒状原料的各个颗粒的化学组成不尽相同，颗粒间接触界面有限，使其相互作用条件变坏，相互作用也只是限于界面进行。另外，高温下形成的硅酸盐熔液的黏度大，冷却时析晶困难，故制品的相组成中常存在一定数量的过冷玻璃相。

总而言之，硅酸铝质耐火材料中的 Al_2O_3 含量越多，其高温性能就越强；而熔剂量越多，制品的高温性能就越低。

2　硅铝系耐火原料

2.1　蜡石原料

一般所说的蜡石是以叶蜡石为主的矿石，所以也称之为叶蜡石。叶蜡石呈鳞片状、致密块状，有滑腻感，与滑石极为相似。实际工业上所用的蜡石，因含有杂质不同有各种各样的颜色，如灰白色、灰色、蜡黄色、淡绿色、肉红色等。我国蜡石资源丰富，主要分布于东南沿海的火山岩发育地区，其中福建省、浙江省有多处矿点。

2.1.1　蜡石的化学、矿物组成

叶蜡石又称青田石、寿山石、印章石、蜡石等，化学式为 $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2$ 或 $Al_2O_3·4SiO_2·H_2O$，理论组成 Al_2O_3 占 28.3%，SiO_2 占 66.7%，H_2O 占 5%。工业上所用的我国部分蜡石的化学组成见表 8.3-2。在表 8.3-3 综合了蜡石矿床中出现的矿物。矿物组成中除叶蜡石外，尚有铝质矿物和其它的含铝硅酸盐，硅质矿物等。根据化学、矿物组成，蜡石又可分为铝质蜡石、叶蜡石质蜡石和硅质蜡石三种，其中铝质蜡石又包括高岭石质蜡石和水铝石质蜡石。

表 8.3-2　部分蜡石矿的化学成分　%

产地	Al_2O_3	SiO_2	灼减	Fe_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O
浙江上虞	39.55~23.68	49.20~69.11	14.5~5.34	0.55~0.93	0.11~0.14	0.11~0.35	0.25~0.33
浙江青田	31.75~27.60	59.00~63.80	7.23~6.01	0.72~0.84	0.06~0.57	0.16~0.11	0.20~0.25
浙江雁荡山	35.32	43.13	19.92	0.58	—	0.23	0.15
浙江藤桥渡	36.76	47.32	5.70	1.92	0.97	6.75	0.50
福建寿山	27.72~23.40	65.5~68.85	5.66~5.32	1.16~0.65	0.11	0.11~0.12	0.10~0.15
福建峨嵋	42.16~17.18	48.02~78.19	9.86~3.59	0.13~0.38	痕~0.26	0.27	0.07
内蒙雅马吐	37.74~27.22	46.94~60.73	13.83~9.76	0.55~0.56	0.70~0.14	0.06~0.14	0.06~0.12
北京门头沟	29.79	65.93	5.01	0.65	—	—	—

表 8.3-3 蜡石矿的矿物组成

主要矿物	叶蜡石、石英、高岭石、绢云母
伴生矿物	硬水铝石、勃姆石、刚玉、红柱石、石英、玉髓、水云石、地开石、蒙脱石
杂质矿物	黄铁矿、赤铁矿、褐铁矿、黄玉、板钛矿、硅线石、金红石、蓝晶石、磁铁石、锆石

2.1.2 蜡石的基本性质

叶蜡石矿石显致密块状，蜡状光泽，有滑腻感，相对密度（2.65～2.90）和硬度（1～2）都比较小。

以叶蜡石为主要矿物组成的蜡石，经不同温度燃烧，600℃仍为叶蜡石，但颜色变浅；1 000℃后，叶蜡石结构大部分被破坏；1 100℃处理后，开始出现微弱的莫来石。蜡石的煅烧脱水过程较长，从 550℃一直延续到 1 100℃左右，脱水后仍保持原来的晶体结构。图 8.3-4 示出了四种蜡石的差热分析曲线。

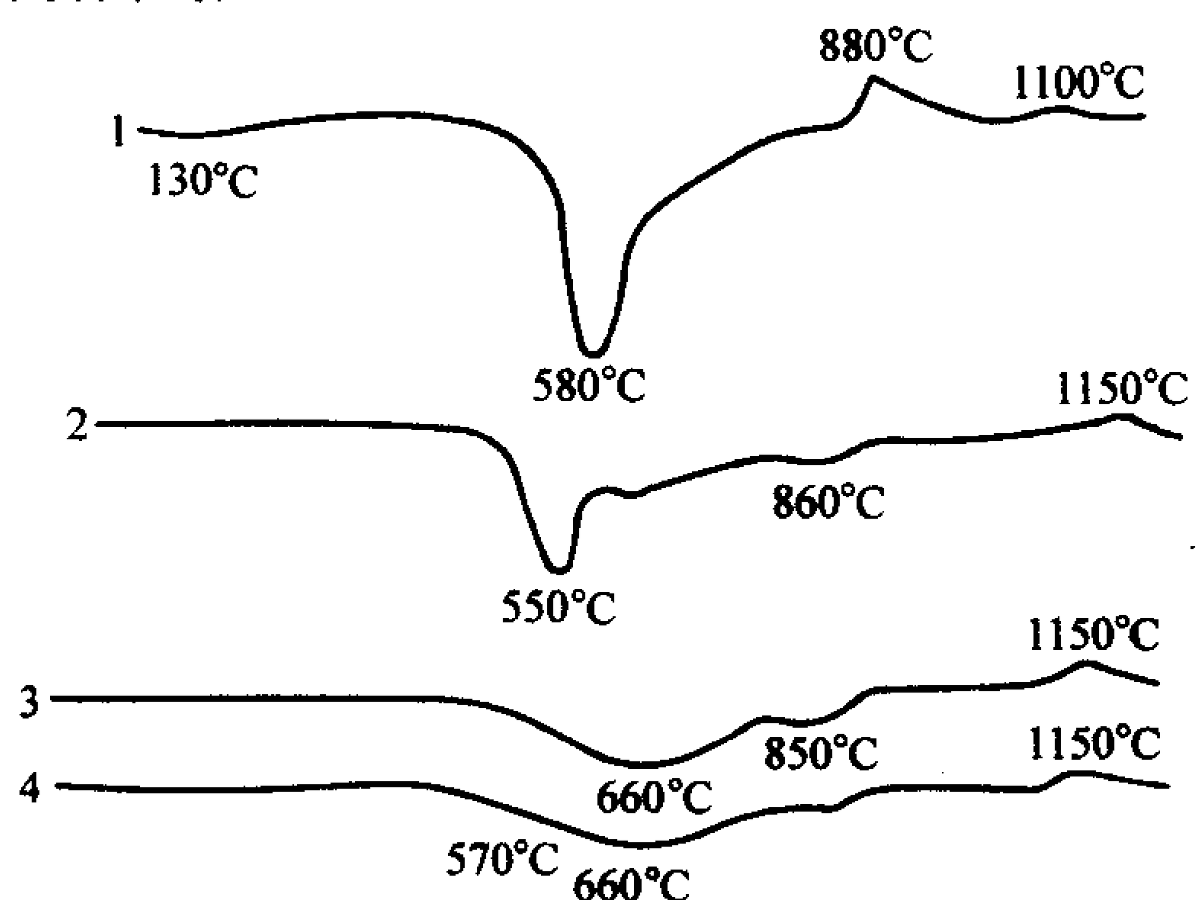


图 8.3-4 蜡石的差热分析曲线

1—高岭石质蜡石；2—水铝石质蜡石；3—叶蜡石质蜡石；4—石英质蜡石

叶蜡石受热膨胀，在加热至 700℃以上时体积少有膨胀，膨胀率低，膨胀率一般在 1.2%～2.1%之间（图 8.3-5）。叶蜡石在加热过程中其硬度、耐压强度随着温度的升高而逐渐增加。参见表 8.3-4、表 8.3-5。

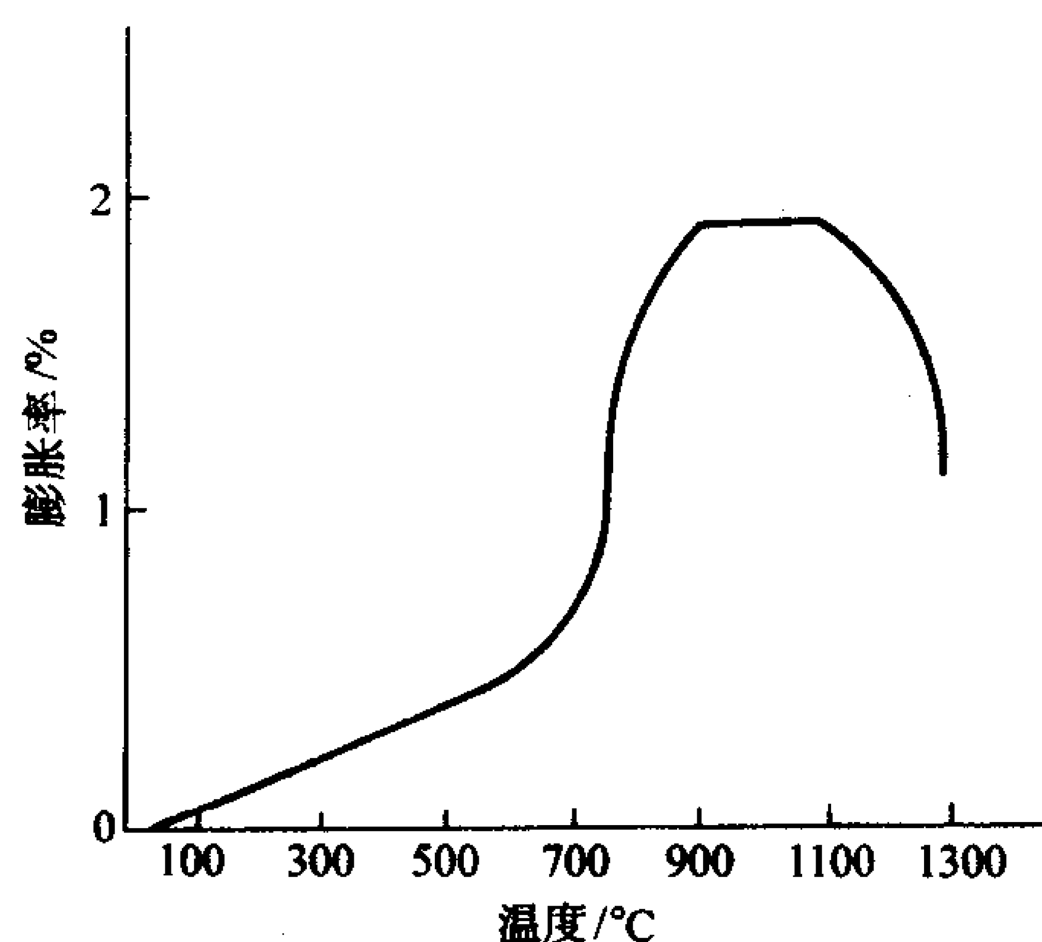


图 8.3-5 叶蜡石（占 95%）的热膨胀曲线

表 8.3-4 叶蜡石加热过程中的硬度变化

温度/℃	常温	600～800	900	1 000	1 100	1 350
硬度（莫氏）	1～2	略增	4	6	7	8

2.2 黏土原料

黏土是由外生沉积作用或铝硅酸盐岩石（火成岩、变质岩或沉积岩）长期风化而成的一种土状矿物。作为耐火材料用的黏土称为耐火黏土，其耐火度要求不小于 1580℃。我国的耐火黏土资源丰富，分布很广，遍及全国各地。在工业应用上，如河南、山西、山东、辽宁、内蒙古等地的黏土资源储量很大，并且品种齐全；在江西、湖南、广西、江苏、浙江等地也有优质的高岭土矿物。

表 8.3-5 叶蜡石加热过程中的耐压强度变化

温度/℃	100	300	500	600	700	800	900	1 000	1 100	1 200
耐压强度	65	55	41	75	82	90	96	82	75	>82

2.2.1 耐火黏土的种类

1）硬质黏土　硬质黏土外观颜色一般呈灰白、灰、深灰色等，组织结构致密，质地坚硬，矿物颗粒极细，具贝壳状断口，易风化碎裂，在水中不易分散，可塑性较低。硬质黏土主要矿物为高岭石，杂质含量低。山东淄博地区的硬质黏土就含有较低的杂质成分。硬质黏土主要用于制造黏土质耐火制品。表 8.3-6 为我国部分地区硬质黏土技术标准。

表 8.3-6 我国部分地区硬质黏土技术标准

产地	等级	$(Al_2O_3+TiO_2)$/%	Fe_2O_3/%	灼减/%	耐火度/℃
王村	特级	44～50	<1.2	<15	>1 750
	Ⅰ级	>42	<2.5	<15	>1 730
	Ⅱ级	>36	<3.0	<15	>1 670
	Ⅲ级	>30	<3.0	<15	>1 630
广元凤台山	Ⅰ级	>39	≤3	≤15～16	≥1 630
	Ⅱ级	>33	3～4	≤15～16	≥1 630
	Ⅲ级	>33	4～5	≤15～16	≥1 630
明水王白庄	Ⅰ级	40～46	<2.5	≤15	>1 730
	Ⅱ级	35～40	<3.0	≤15	>1 670
	Ⅲ级	30～35	<3.0	≤15	>1 670
珙县罗通坝	特级	>38	≤1.2	—	≥1 760
	Ⅰ级	>37	≤1.6	—	≥1 750
	Ⅱ级	>35	≤2.0	—	≥1 730
	级外品	>32	≤2.5	—	≥1 610
渤海湾老石旦	特级	44～50	<1.2	≤18	>1 750
	Ⅰ级	42～48	<2.5	≤18	>1 730
	Ⅱ级	36～42	<3.0	≤18	>1 670
	Ⅲ级	30～36	<3.0	≤18	>1 630

注：除明水王白庄外，其余 $Al_2O_3+TiO_2$，Fe_2O_3 均为熟料百分比。

2）软质黏土　属于生成年代较短的沉积矿床，常和煤层生成在一起，组织松软，呈松散块状或土状。有些软质黏土受地质变化的热压作用而变得致密，失去一部分可塑性，成为半软质黏土。软质黏土颗粒细微，在水中易分散，有较高的可塑性。主要矿物为高岭石型，并含有一些杂质矿物。由于杂质成分的染色作用，呈现出多种多样的颜色，有白灰色、深灰色、甚至黑色，也有白、黄、紫色等。它的可塑性和黏结性很强，是耐火材料和陶瓷工业用的重要原料，在黏土质制品经常被用作结合剂。供耐火材料用的结合黏土技术要求见表 8.3-7。

2.2.2 黏土的化学-矿物组成

黏土的主要成分为 Al_2O_3 和 SiO_2，软质黏土的 Al_2O_3 含量大约在 26%～32%之间波动。Al_2O_3 含量及 Al_2O_3/SiO_2 比值越接近高岭石矿物的理论值，表明此类黏土的纯度越高，质量越好。Al_2O_3/SiO_2 比值越大，黏土的耐火度就越高，黏土的烧结熔融范围也就越宽。我国部分地区用黏土原料的化学组成数据列于表 8.3-8。

表8.3-7 软质及半软质黏土技术条件

类型	级品	化学成分/% Al_2O_3 ≥	化学成分/% Fe_2O_3 ≤	耐火度/℃ ≥	灼减% ≤	可塑性指标 ≥
软质黏土	特级品	33	1.5	1 710	15	4.0
	Ⅰ级品	30	2.0	1 670	15	3.5
	Ⅱ级品	25	2.5	1 630	17	3.0
	Ⅲ级品	20	3.0	1 580	17	2.5
半软质黏土	Ⅰ级品	35	2.5	1 690	17	2.0
	Ⅱ级品	30	3.0	1 650	17	1.5
	Ⅲ级品	25	3.5	1 610	17	1.0

注：表列化学成分均按生料计算。

目前采用的耐火黏土均为高岭石型黏土，里面常含有一定数量的杂质矿物，像石英、铁的化合物（如黄铁矿、菱铁矿及磁铁矿）、钙和镁的碳酸盐、硫酸盐、金红石、长石和云母等，以及有机物质。除有机物质外，其他杂质均起熔剂作用，使制品在烧成后容易造成溶洞和熔疤，而且严重降低黏土原料的高温性能。根据研究，我国各类黏土可能存在的矿物见表8.3-9。

2.2.3 耐火黏土的工艺特性

耐火黏土的工艺特性主要有分散性、可塑性、结合性和烧结性等。这些性质主要取决于黏土的矿物组成和颗粒组成，与黏土质耐火材料的制造工艺密切相关。它们之间又相互影响，分散性大的黏土，其结合性及可塑性均较好，也有利于烧结。

表8.3-8 我国一些产地耐火黏土化学组成实例

产地	原料名称	化学组成/% Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K2O	Na_2O	灼减	耐火度/℃
江苏苏州	苏州土	37.60	47.69	0.31	—	0.19	0.06	—	0.03	14.06	
江苏吴县 阳西矿	苏州 高岭土	37.14 39.07	48.93 45.52	0.091 0.06	微 0.03	0.48 无	0.35 —	 —	 —	13.64 15.59	
吉林舒兰县	水曲柳黏土	30.06	54.39	1.37	0.96	1.39	0.45	0.22	0.73	11.29	
江西星子	星子高岭土	34.07	50.14	1.04	—	0.20	0.33	1.73	0.10	11.85	
四川叙永	叙永土 软质黏土	38.80 28.37	44.56 57.63	0.30 1.13	— 0.90	0.82 0.49	0.20 0.59	0.11 0.65	0.13 0.65	15.49 9.78	1 710~1 730 1 710~1 730
辽宁牛心台	硬质黏土	37.43	43.04	1.24	1.15	0.47	0.04	2.42		14.20	1 770
河北古冶	D级矾土（硬质） 四节土（软质）	38.23 33.30	44.13 48.53	0.96 1.76	1.65 1.61	0.44 0.58	0.04 0.08	0.69 1.60		14.29 11.53	 1 750
山西太原	五灰矸（硬质） 灰片矸（软质）	39.41 31.82	43.49 54.08	0.97 0.5	1.27 0.30	0.46 0.25	0.08 痕	未测 0.99		13.98 10.91	
山东淄博	焦宝石（硬质） 坊子土（软质）	38.23 25.79	44.53 56.82	0.66 2.28	未测 未测	0.29 0.45	0.29 未测	0.29 未测		13.82 9.75	
河南焦作	硬质黏土 半软质黏土	39.03 38.56	43.48 42.94	1.28 0.85	0.26 0.32	1.66 1.63	0.39 1.01	0.53 0.46		13.48 13.45	1 770 1 770
湖南辰溪	硬质黏土	38.37	44.08	0.25	1.12	0.12	0.17	0.22		14.48	1 770
湖南湘潭	软质黏土	37.78	45.02	1.09	1.70	0.26	0.28	0.25		13.63	1 750
广西武鸣	硬质黏土	30~42	44~48	0.3~6.0	—	<0.3	<1.0	—		13~63	>1 690
广西扶绥	软质黏土	27~36	54~60	0.6~1.7	1~1.4	<0.1	<0.1	—		10~14	>1 690
广西维罗	软质黏土	37.41	43.86	0.72	1.92	0.1	0.09	0.04	0.17	14.46	1 750

表8.3-9 黏土可能有的矿物组成

岩石类型	主要成分（高岭石族）		少量成分（主要为杂质矿物成分）	
	常见的	少见的	常见的	一般含量很少的（碎屑，同生及后生的）
高岭土	高岭石	多水高岭石 迪开石 变水高岭石 珍珠陶土 富硅高岭石	石英、 长石、 黑（白） 云母、 水云母	褐铁矿、针铁矿、赤铁矿、磁铁矿、电气石、榍石、金红石、钛铁矿、锐钛矿、黄铁矿、柘榴石、蓝晶石、闪石、辉石、绿廉石、磷灰石、明矾土、叶蜡石、水铝石、勃姆石、三水铝石、绿泥石、堇青石、黝帘石、菱铁矿、方解石及其他黏土矿物与有机物等
高岭石黏土 （软质黏土）	高岭石	多水高岭石 变水高岭石 迪开石	石英 水云母 三水铝石	针铁矿、褐铁矿、赤铁矿、金红石、锆英石、电气石、长石、云母、菱铁矿、黄铁矿（白铁矿）、锐钛矿、板钛矿、钛铁矿、榍石、磁铁矿、辉石、角闪石、绿廉石、黝廉石、符山石、蓝晶石、磷灰石、柘榴石、锡石、方解石、白云石、蛋白石、石髓、叶蜡石、海绿石、石膏、绿泥石、三水铝石、勃姆石、水铝石、明矾石及其他黏土矿物与有机物等
高岭石 黏土岩 （半软质及硬质黏土）	高岭石	变水高岭石	石英 水云母 水铝石 勃姆石	

1) 分散性　反映黏土的分散程度的性质。通常用它的颗粒组成或比表面积来表示。黏土属于高分散性物质，一般不大于 10 μm。黏土的工艺性质主要取决于小于 2 μm 颗粒的数量。通常黏土中含有的粗颗粒部分（> 0.05 cm）是杂质集中的部分（如石英砂、黄铁矿及母盐残屑等）。软质黏土属于高分散性物质，而对于硬质或半硬质黏土则在水中难以分散，需经长时间研磨后才使其分散。黏土的分散度与其在水中的分散性关系见表 8.3-10。

表 8.3-10　黏土的分散度等级与在水中的分散性

分散性	优良	中等	困难
< 1 μm/%	> 45	> 35	< 35

2) 可塑性　是指黏土和水所形成的泥团在外力作用下易变形但不发生破裂，在外力解除后仍保持其变形的形态而不恢复成原状的性质。结合黏土的可塑性的强弱对耐火泥料的成形性能影响很大。

黏土的可塑性通常用塑性指数和塑性指标来表示。塑性指数法是指表示黏土显可塑状态时的水量上限和下限之差（含水量变化的范围）的间接指数值来衡量其强弱的方法。塑性指标法是黏土可塑性的直接测定方法，是采用一定直径的泥球，当外力作用后发生变形并开始产生裂纹，以应力（变形力）与应变（变形的程度）的乘积来表示其可塑性程度的一种方法。

软质黏土的可塑性等级和可塑性指标见表 8.3-11、表 8.3-12。

表 8.3-11　软质黏土的可塑性等级

等级	高	中	低	差
含水量/%	35 ~ 45	25 ~ 35	15 ~ 25	< 15

表 8.3-12　软质黏土的可塑性指标

等级	高	中	低
可塑性指标	> 3.6	2.5 ~ 3.6	< 2.5

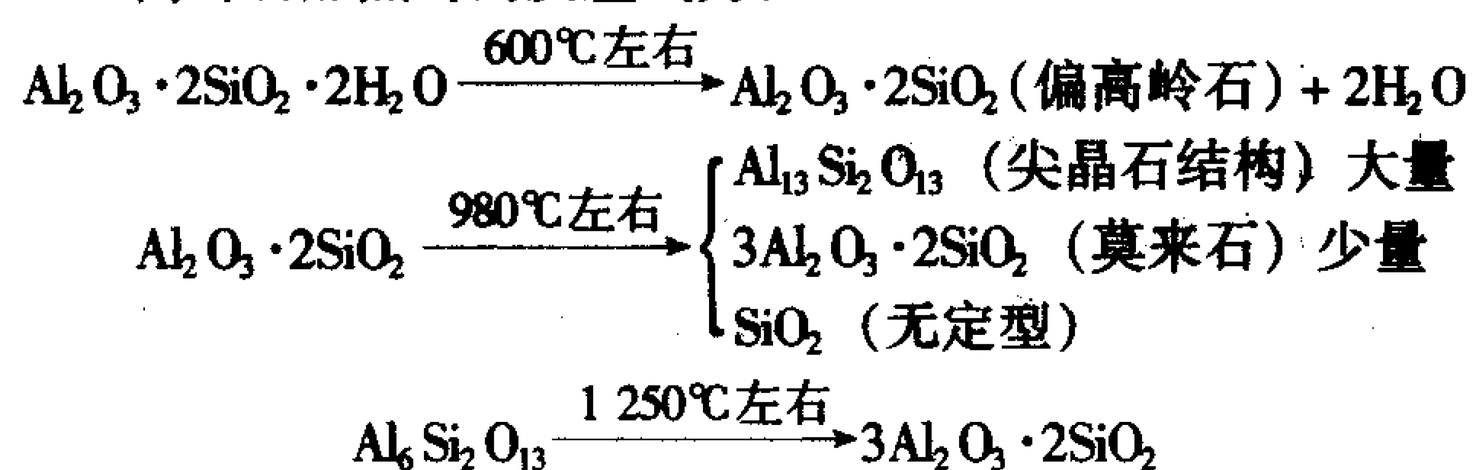
黏土可塑性的强弱，取决于黏土的矿物组成、颗粒的细度和数量、液相的性质等方面。在生产中，增加黏土可塑性的方法主要有：除去如石英等非可塑性的杂质矿物；黏土细磨以增加其分散度；加入适量塑性物质结合剂（如亚硫酸纸浆废液等）；真空处理和困料泥料等方法。

3) 结合性　是指黏土具有黏结非塑性材料的能力，即使成形后的砖坯能保持其形状，且具有一定的机械强度的性能。一般来说，黏土的分散程度越高，比表面积越大，其结合性也越强。但还取决于黏土矿物的种类、组成、颗粒组成及特性等。在实际生产中，通常都以黏土的可塑性来判断其结合性能的强弱。

4) 黏土的烧结性　黏土在适当的高温下煅烧时，可成为致密而坚硬的烧结物，此时黏土加热体积收缩气孔率降低达到最小，吸水率也最低。黏土的这种性能称为烧结性。

黏土在煅烧过程中，将发生一系列的物理化学变化，诸如分解、化合、重结晶等，并伴有体积变化。这都对黏土质制品的工艺过程及其性质有着重要的影响。黏土加热过程的变化，实质上主要是高岭石矿物的加热变化和高岭石与杂质间发生的物化反应。

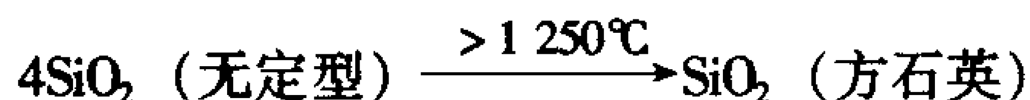
高岭石加热时的反应式为：



$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \xrightarrow{600℃左右} Al_2O_3 \cdot 2SiO_2(偏高岭石) + 2H_2O$$

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \xrightarrow{980℃左右} \begin{cases} Al_{13}Si_2O_{13}\ (尖晶石结构)\ 大量 \\ 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2\ (莫来石)\ 少量 \\ SiO_2\ (无定型) \end{cases}$$

$$Al_6Si_2O_{13} \xrightarrow{1\,250℃左右} 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$$



$$4SiO_2\ (无定型) \xrightarrow{>1\,250℃} SiO_2\ (方石英)$$

鉴定黏土的烧结性通常用体积密度、气孔率、吸水率、加热收缩率等指标来衡量。

黏土的烧结机理主要是液相烧结过程，主要取决于黏土的 Al_2O_3/SiO_2 比及在高温下产生的溶液数量和性质。显然，这与黏土组成和所含杂质的种类（如 Fe_2O_3、TiO_2、CaO、MgO、K_2O、Na_2O）和数量有关。从烧结温度到开始软化温度之间的范围称为烧结范围，据此可以确定原料适合于制造何种形式的制品以及选择何种形式的窑炉和烧成制度。生产中希望黏土的烧结范围宽，以利于掌握烧成制度。

黏土熟料是将生的块状硬质黏土或粉状黏土所制成的块料或荒坯在一定温度下煅烧的产物。经过煅烧后的黏土熟料又称作焦宝石。我国的黏土熟料大都在原料矿山采用竖窑煅烧而成。表 8.3-13 为耐火材料用的硬质黏土熟料的技术标准。可以看到，黏土熟料冶金行业标准中仅对 Fe_2O_3 的含量有所限制。但在实际生产中对其他杂质的含量也应作严格的控制。

表 8.3-13　硬质黏土熟料技术要求（YB/T 2211—1982）

品级 \ 指标	化学成分/%		耐火度/℃	体积密度/g·cm⁻³
	Al_2O_3	Fe_2O_3		
特级品	44 ~ 50	≤1.2	≥1 750	≥2.45
一级品	甲 44 ~ 50	≤1.6	≥1 750	≥2.40
	乙 42 ~ 50	≤2.5	≥1 730	≥2.35
二级品	36 ~ 42	≤3.5	≥1 670	≥2.30
三级品	30 ~ 36	≤3.5	≥1 630	≥0.25

2.3　高铝矾土原料

我国的高铝矾土（又称铝土矿、矾土、铝矾土）资源丰富，产地分将较广，如山西阳泉、孝义、太原，河北唐山、古冶，河南巩县、新密、泌阳、登封以及贵州等地都储有质量优良的高铝矾土。高铝矾土是用来制造高铝质耐火制品的主要原料。

(1) 矾土矿石构造

综合各地矾土矿石原料的宏观构造特征，可将其概括为 4 类：致密状、多孔状、鲕状和粗糙状。其显微结构特征如下。

1) 致密状　矿石光滑、细腻，断面均匀；有的组成矿物以水铝石（细晶质到隐晶质）为主，有的以高岭石或叶蜡石为主。

2) 多孔状　这类铝土矿多为纯水铝石构成，结构十分疏松。水铝石一般都较粗大，有时在孔洞中填有其他搬运矿物，如金红石或石英等。

3) 鲕状　结构特别复杂，大致可归纳为以下五种。

① 结晶发育良好的高岭石或叶蜡石构成鲕体核心，边缘为水铝石。

② 鲕体中包含若干小鲕体。

③ 鲕体具有 2 ~ 7 层的同心结构，水铝石和高岭石相间分布。

④ 鲕体系水铝石，晶体紧密堆积而成，水铝石有时为粗大晶体，有时为隐晶体。

⑤ 鲕体基质为高岭石。叶蜡石或伊利石，其中均匀分布或多或少的水铝石。

4) 粗糙状　断面粗糙，略显疏松，但均匀。矿石主要成分为水铝石和高岭石，两者含量相近。

(2) 矾土矿石的化学矿物组成及分类

我国高铝矾土原料，经过差热分析、显微镜鉴定和 X

射线分析的结果证明，高铝矾土的主要矿物组成是水铝石（α-$Al_2O_3 \cdot H_2O$）和高岭石（$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$），次要矿物有波美石（$\gamma$-$Al_2O_3 \cdot H_2O$）、迪开石（$Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$）、金红石（$TiO_2$）、三水铝石（$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$）、含铁矿物及滑石、长石、方解石、云母类矿物等。我国高铝矾土有两个基本类型：一水型铝土矿和三水型铝土矿；其中主要矿区的高铝矾土多为一水型铝土矿，根据含有的主要矿物成分又把它分为五个小类，见表8.3-14。

研究表明：D-K型、D-P型、B-K型高铝矾土原料质量良好，D-I型高铝矾土含R_2O较高，一般情况下大约在1%~4%左右。而D-K-R型高铝矾土原料，由于其中的SiO_2含量及杂质含量都较少，因此这种原料适宜制造莫来石结合的刚玉-钛酸铝质耐火原料；SiO_2含量及杂质含量较高的矾土原料可用作低档产品或不定型耐火材料的原料。

表8.3-14 我国铝土矿（高铝矾土）的分类

基本类型	亚类型	主要分布
一水型铝矾土	1）水铝石-高岭石（D-K型）	山西、山东、河北、河南、贵州
	2）水铝石-叶蜡石（D-P）型	河南
	3）勃姆石-高岭石（B-K）型	山东、山西、湖南
	4）水铝石-伊利石（D-I）型	河南
	5）水铝石-高岭石-金红石（D-K-R）型	四川
三水型铝矾土	三水铝石型（G型）	福建、广东

按照冶金行业标准，铝矾土（生料）有如下等级划分，见表8.3-15。矾土矿石应按级别拣选分级，混级量不应大于总量的10%。矿石的块度一般为50~300 mm，小于50 mm的碎块不应超过10%。这对保证矾土熟料的质量，合理使用自然资源很有意义。对于水铝石-高岭石矿物组成的各级矾土，根据Al_2O_3含量和Al_2O_3/SiO_2比，并考虑其外观特征，又有如下表8.3-16所示的划分类型。我国部分地区高铝矾土的化学组成和性能实例见表8.3-17。

表8.3-15 耐火材料用铝矾土（生料）的等级划分

级别	化学成分/%			耐火度/℃
	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	
特级	>75	<2.0	<0.5	>1 770
一级	70~75	<2.5	<0.6	>1 770
二级	60~70	<2.5	<0.6	>1 770
三级	55~60	<2.5	<0.6	>1 770
四级	45~55	<2.0	<0.7	>1 770

表8.3-16 水铝石-高岭石类铝矾土的分类及特征

矾土等级	Al_2O_3/%	Al_2O_3/SiO_2	外观特征
特等	>76	>20	灰色、重而硬，结构致密均匀
一等	68~76	5.5~20	浅灰色、重而硬，结构致密均匀
二等(甲)	60~68	2.8~5.5	灰白色、结构尚致密，具有少量蛹状体
二等(乙)	50~60	1.8~2.8	灰色、结构疏松，具有较多的蛹状体
三等	42~52	1.0~21.8	灰色、质轻又软，易碎，结构均匀

表8.3-17 我国高铝矾土化学成分和性能实例 %

产地		等级	灼减	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	烧结温度/℃	耐火度/℃
山西	阳泉	特	15.02	73.42	6.88	0.72	3.51	0.11	0.16	<0.01	1 550	
		ⅠA	14.70	72.19	8.59	0.84	3.25	0.12	0.19	<0.01	1 550	
		ⅡA	14.69	67.17	14.42	0.87	2.53	0.12	0.15	<0.01	1 700	
		ⅡA	14.68	61.80	20.12	0.88	1.79	0.12	0.11	<0.01	1 700	
		ⅡB	15.44	59.11	21.90	1.23	2.21	0.13	0.22	<0.01	1 700	
		ⅡB	15.01	54.49	26.61	1.22	2.28	0.11	0.20	0.02	1 600	
		Ⅲ	14.40	48.19	33.84	1.22	2.42	0.09	0.18	0.04	1 500	
	中阳	特	14.38	76.27	2.65	1.85	3.57	0.21	0.28	0.08		
河南	杜家沟		14.34	75.19	4.25	1.36	3.58	0.25	0.13	微量		
	沁阳		13.97	72.51	7.56	0.97	3.74	0.08	0.25	—		
			12.69	68.46	13.22	1.36	3.34	0.26	0.46	—		
			11.78	62.51	20.46	1.18	2.67	0.22	0.45	—		
			11.64	56.63	25.49	1.30	2.67	0.15	0.65	—		
贵州		特1	14.00~14.45	77.05~78.68	1.81~3.69	0.98~1.22	3.15~3.45	0.12~0.34	—	0.25~0.55	1 600	>1 770
		特2	13.86	78.50	0.90	1.16	4.98	0.22	0.08	R_2O	1 650	>1 770
		一	14.46	74.47	6.92	0.91	2.82	0.09	0.09	0.35	1 400	>1 770
		二1	13.10~13.67	60.45~68.52	12.93~22.10	0.82~0.88	2.20~3.07	0.01~0.38	0.10~0.51	0.70~1.08	1 400~1 600	>1 770
		二2	12.58	60.00	18.42	1.82	3.86	0.22	0.18	R_2O	1 400	1 750
四川		二	9.10	61.16	14.78	1.20	10.67	2.84	痕	—	1 250	1 650~1 670
		三	7.41	47.32	34.93	2.40	7.24	0.14	痕	—	1 250	1 730
广西平果			12~15	67~80	2~12	0.5~4	0.1~0.25	0.2~0.4	—	—		

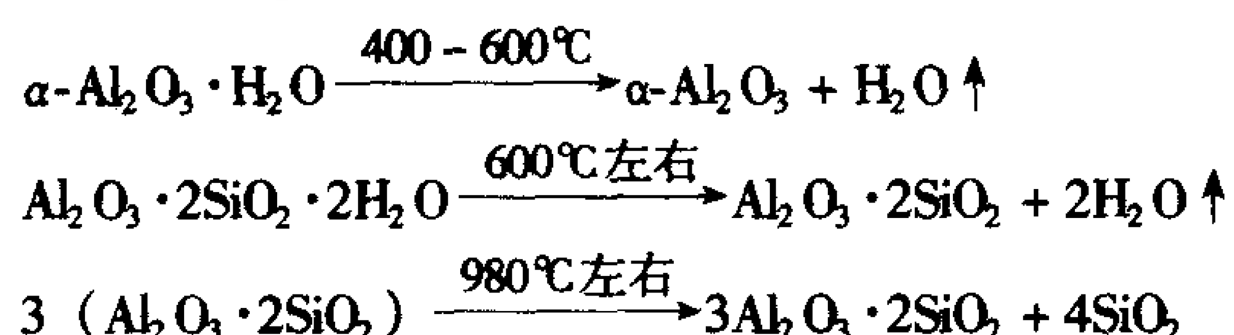
在铝矾土中Al_2O_3的含量在45%~80%之间，煅烧后的含量在48%~90%之间波动，其中还含有1%~40%的SiO_2和2%~6%的杂质，并且随Al_2O_3的含量的增多杂质有增加的趋势，其中的杂质主要为TiO_2、Fe_2O_3、CaO、MgO、K_2O等。通常TiO_2为含量最多的杂质，一般在1.5%~3.6%之间，也随着矾土中Al_2O_3含量的增加而增加，以金红石形式呈细分散状分布于主要矿物之间。高铝矾土中的Fe_2O_3分布不均匀，往往集中分布；CaO、MgO含量一般较低，在

0.3%~0.5%以下，波动范围较小。R_2O 含量通常也较低，但个别地区的高铝矾土中它们的含量有时也达到1%以上。

(3) 高铝矾土的加热变化

高铝矾土在加热过程中所发生的一系列物理化学变化，实质上是组成矾土的各矿物在加热过程中所引起变化的综合反映。水铝石-高岭石类型矾土的加热变化大致可分为三个阶段，即分解阶段、二次莫来石化阶段、重结晶烧结阶段。

分解阶段：水铝石脱水后出现刚玉假相，此种假相仍保持原有的水铝石外形。高岭石脱水后高温下转化形成莫来石并析出游离 SiO_2。反应方程式如下：



$$\alpha\text{-}Al_2O_3\cdot H_2O \xrightarrow{400\sim600℃} \alpha\text{-}Al_2O_3 + H_2O\uparrow$$

$$Al_2O_3\cdot 2SiO_2\cdot 2H_2O \xrightarrow{600℃左右} Al_2O_3\cdot 2SiO_2 + 2H_2O\uparrow$$

$$3\ (Al_2O_3\cdot 2SiO_2) \xrightarrow{980℃左右} 3Al_2O_3\cdot 2SiO_2 + 4SiO_2$$

二次莫来石化阶段：1 200℃后，水铝石分解后生成的刚玉相与高岭石转化为莫来石过程中析出的游离 SiO_2 反应形成莫来石的过程。二次莫来石化过程中所形成的莫来石称为二次莫来石。此反应约在1 400~1 500℃完成，但其完成反应的温度则依矾土中的 Al_2O_3/SiO_2 比值的不同而有所差异，如图8.3-6所示。在二次莫来石的生成过程中产生了较大的体积膨胀（约10%左右），使得烧成的制品结构疏松，气孔率增大，这是高铝矾土难以烧结的症结所在。同时，矾土中的一部分杂质与 Al_2O_3、SiO_2 反应形成液相。液相的存在，有助于二次莫来石化的进行，也为重结晶烧结阶段准备了条件。

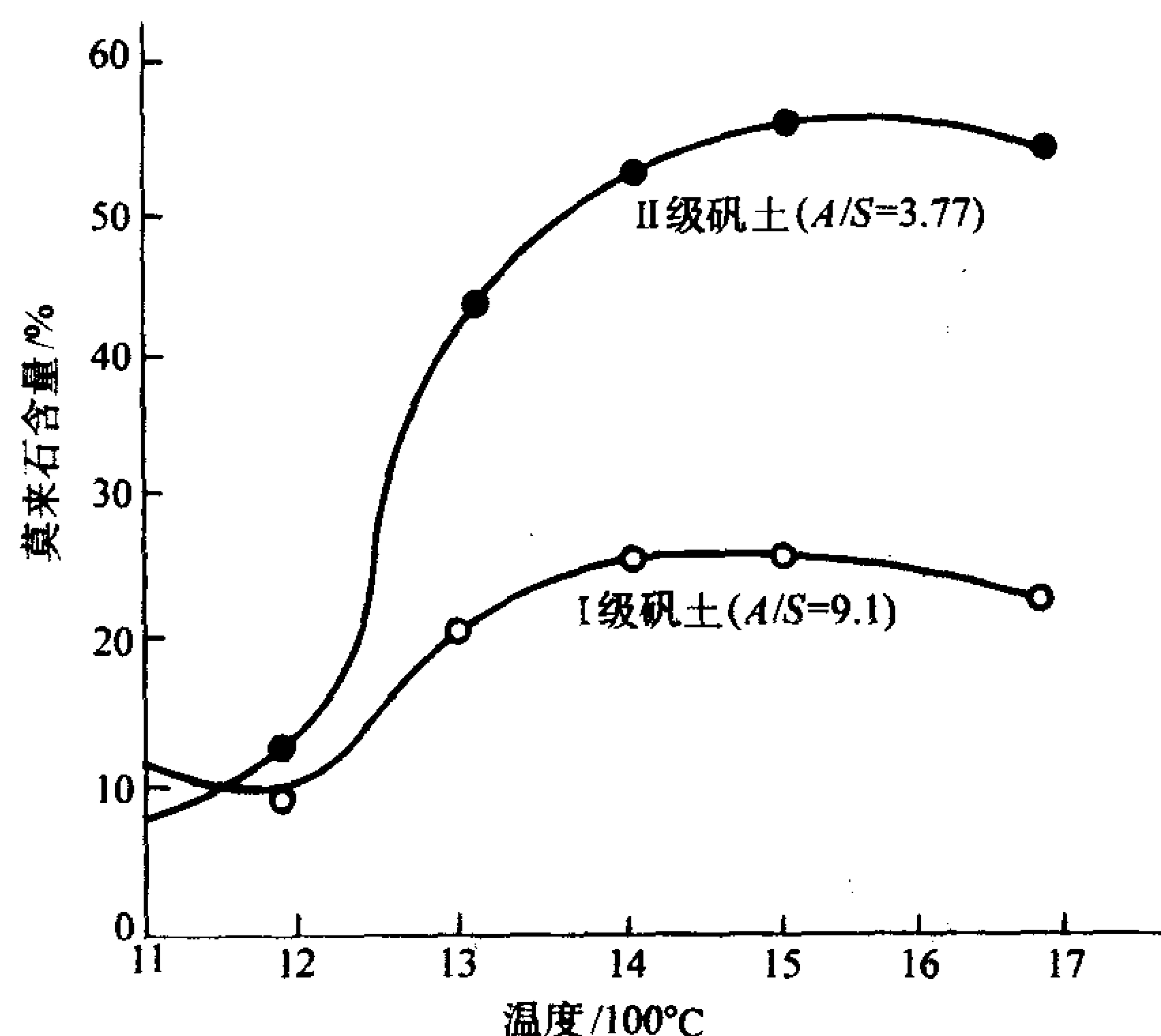


图8.3-6 矾土烧后莫来石含量与煅烧温度的关系

重结晶烧结阶段：温度在1 400℃或1 500℃以上时（即二次莫来石化已趋完成后）为重结晶烧结阶段。进入重结晶阶段，莫来石和刚玉晶体开始发育长大，气孔缩小和消失，料块逐渐致密化并烧结。1 500℃下煅烧矾土中莫来石和刚玉晶粒尺寸约为10 μm左右，而在1 700℃时莫来石的晶粒尺寸一般达到90 μm左右，有的可高达200 μm，刚玉晶粒也长大到60~100 μm。图8.3-7示出Ⅰ、Ⅱ等铝矾土烧结曲线。

矾土的重结晶烧结，主要是在液相存在下进行的，是以液相烧结为主的烧结过程。影响矾土烧结的主要因素是二次莫来石化以及高温下的液相组成和数量。

从图8.3-8曲线可知，Al_2O_3 含量在65%~70%，即 Al_2O_3/SiO_2 质量比接近于2.55或略高于2.55处，有一个转折点，为莫来石量最高点，其中二次莫来石也达到最大值。实际上，相当于该组成附近的矾土是最难烧结，组织结构最不均匀，在烧结过程中产生大的体积膨胀。这是因为：形成莫来石时产生体积膨胀；二次莫来石化时，由于体积膨胀使颗粒间相互排斥形成孔隙或裂缝，而这些缺陷又很难靠液相来弥合。表8.3-18示出不同等级矾土的烧结情况。

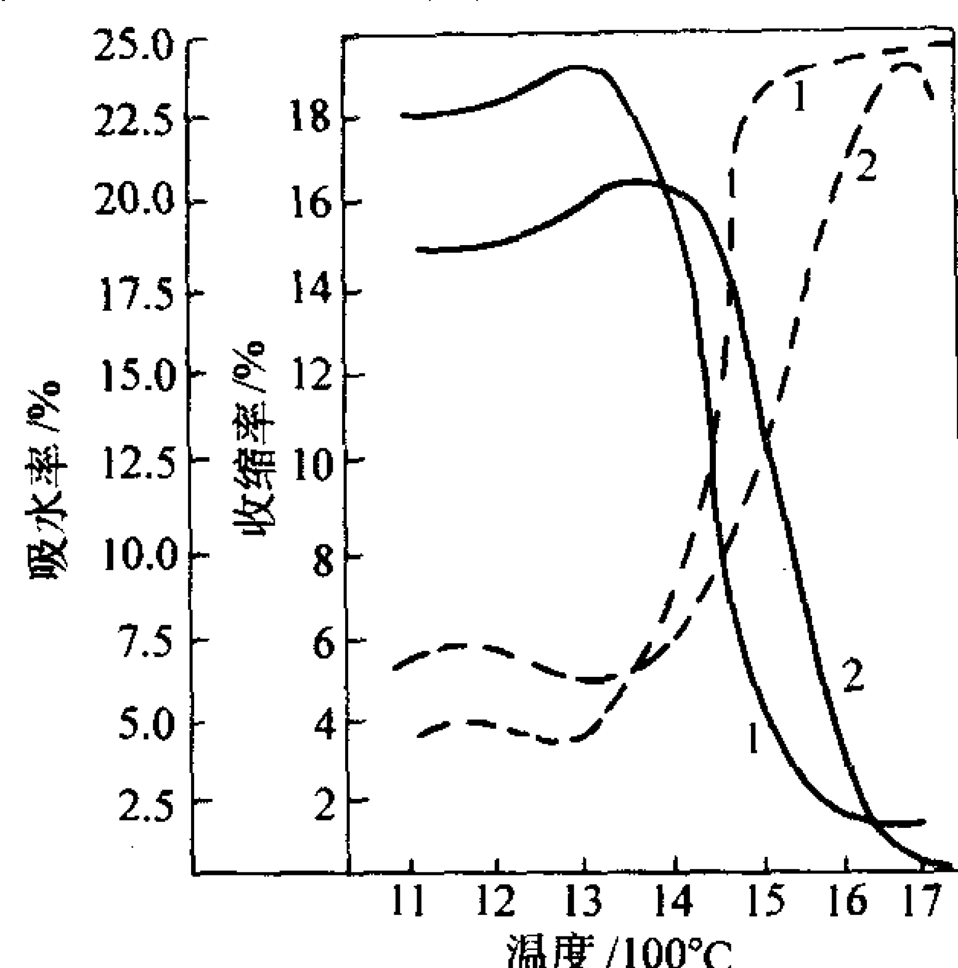


图8.3-7 Ⅰ、Ⅱ等铝矾土烧结曲线
1—收缩率；2—吸水率

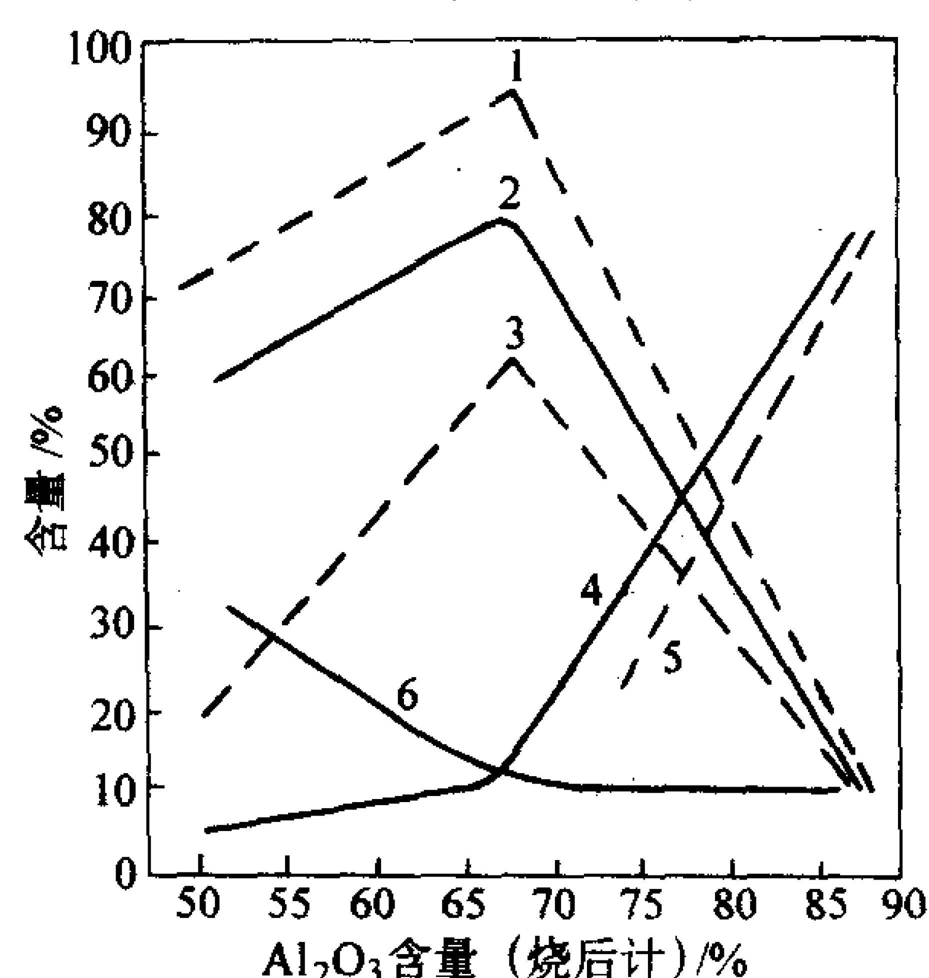


图8.3-8 烧结矾土的铝含量与相组成的关系

表8.3-18 不同等级铝矾土的烧结情况

等级	Al_2O_3/%	烧结情况	烧结温度	原因
特级	>75	较易烧结	1 600~1 700℃	因高岭石少，水铝石多，二次莫来石化程度弱
Ⅰ级	70~75	较难烧结	1 500~1 600℃	一定程度的二次莫来石化
Ⅱ级	60~70	最难烧结	1 600~1 700℃	二次莫来石化强烈
Ⅲ级	55~60	最易烧结	1 500℃左右	因高岭石多，水铝石少，二次莫来石化程度弱
Ⅳ级	45~55	最易烧结	1 500℃左右	因高岭石多，水铝石少，二次莫来石化程度弱

矾土的加热变化过程，可以用图8.3-9作以归纳。

(4) 矾土熟料质量要求

我国生产的高铝制品，大都采用矾土熟料，再配合一定数量的结合剂而制得。煅烧高铝矾土熟料多采用回转窑或竖窑，也有采用倒焰窑的，大都以粉煤、柴油或重油为燃料。不过在煅烧高铝矾土熟料时，应以低的能源损耗，高的作业率为标准来烧制出合乎要求的熟料。我国对矾土熟料的质量要求见表8.3-19。

高铝矾土熟料的外观拣选标准如下：烧结良好，组织一般均较致密；粗糙而较疏松的料块，断面多呈白色、淡黄色；表面铁、钙等杂质熔融物的厚度不超过0.5 mm，所占面积不得超过料块总面积的20%，铁钙杂质核直径不得超过5 mm，低熔物侵蚀深度不得超过5 mm；不得含有木块、

卵石、焦炭、煤块等杂质。

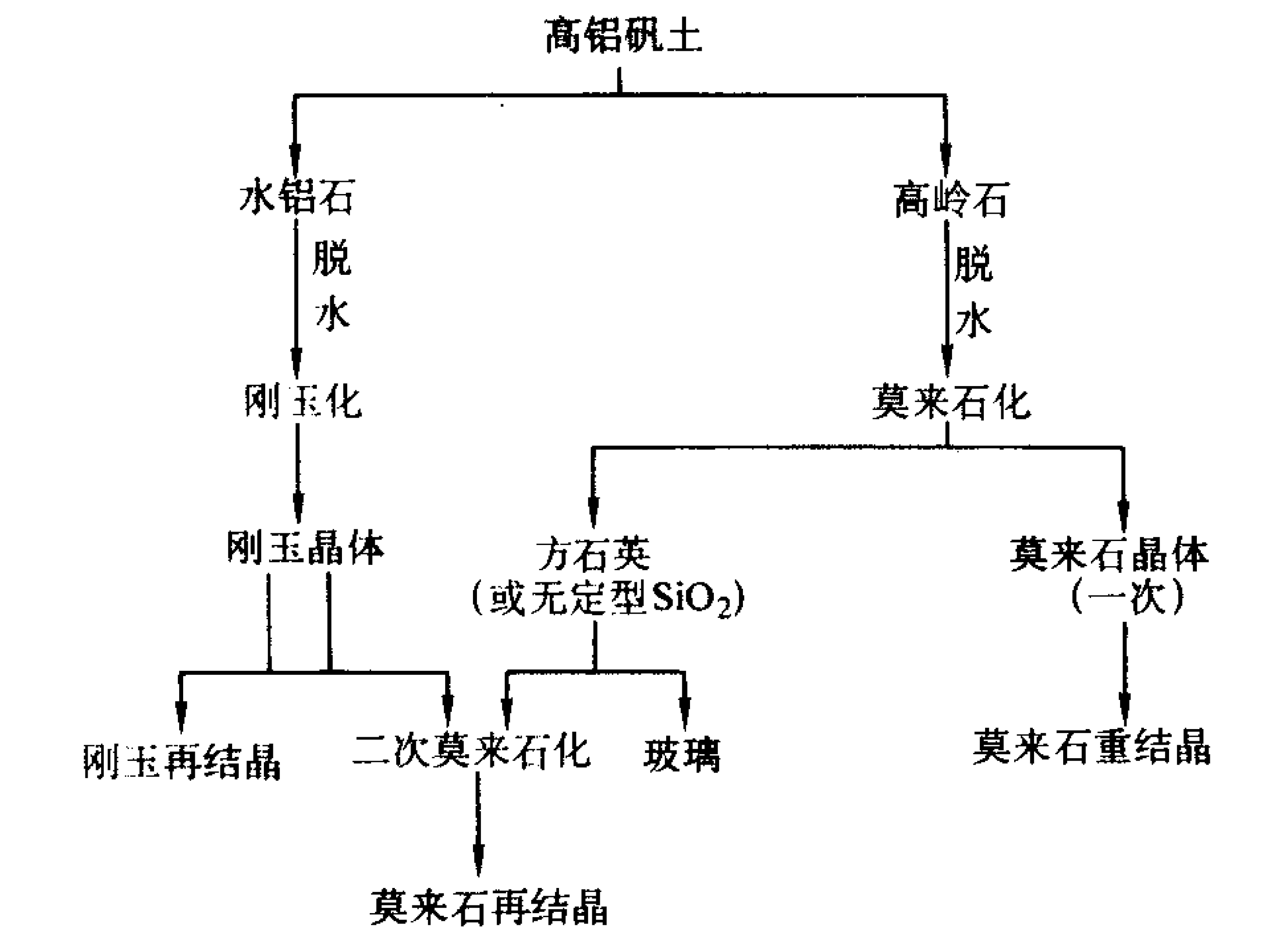


图 8.3-9 矾土的加热变化（DK型）

表 8.3-19 冶金部高铝矾土熟料 YB 2212—82 标准（试行）

品级	Al_2O_3/%	CaO/%	Fe_2O_3/%	耐火度/℃	体积密度/$g\cdot cm^{-3}$
特	>85	≤0.6	≤2.0	≥1 790	≥3.00
Ⅰ	>80	≤0.6	≤3.0	≥1 790	≥2.80
ⅡA	70~80	≤0.8	≤3.0	≥1 790	≥2.65
ⅡB	60~70	≤0.8	≤3.0	≥1 790	≥2.55
Ⅲ	50~60	≤0.8	≤2.5	≥1 790	≥2.45

2.4 蓝晶石族矿物原料

天然产的蓝晶石、硅线石和红柱石，也通常称作“三石”。对这个矿物族的称呼，各国尚不统一、前苏联称蓝晶石族矿物，澳大利亚称硅线石族矿物，法国称红柱石族矿物，美国则使用蓝晶石族或硅线石族两个名称，我国有时也使用蓝晶石族或硅线石族两个名称。

“三石”矿物是生产高铝质耐火制品的优质原料。我国“三石”储量也较丰富，分布较广。我国已发现的蓝晶石矿有河北邢台、山西繁峙县、新疆的契布拉盖和可什根布拉克、江苏沐阳、四川的丹巴、辽宁的大荒沟、吉林柳树沟、安徽凉亭河、河南隐山等。我国硅线石原料产地有黑龙江鸡西三道沟、河北平山罗圈、陕西丹凤长里沟、新疆阿尔泰大牛、河南叶县等。我国红柱石矿床主要分布在河南西峡、辽宁凤城、新疆拜城褐库尔勒、陕西眉县等。

2.4.1 基本性质

矿物学上称它们为蓝晶石族矿物原料，它们具有同一分子式（$Al_2O_3\cdot SiO_2$），理论组成为 Al_2O_3 含量为63.1%，SiO_2 含量为36.9%，但是因为生长条件不同，晶体结构不同。蓝晶石则属于三斜晶系，它的结构式为 Al_2［SiO_4］O，而硅线石和红柱石则都属于斜方晶系，它们的结构式分别为 Al［$AlSiO_5$］和 AlO［$AlSiO_4$］。它们是三个同质异形体，其之间的相变关系如图 8.3-10 所示。

蓝晶石，又称“二硬石”，意指轴向硬度差明显。它的希腊文意指“蓝色的晶体”。质地纯净的矿石确实呈现出美丽的天蓝色。硬度为5.5~7，相对密度3.53~3.63。蓝晶石粉末的DTA和XRD分析表明，1 325~1 350℃已开始分解，在1 350℃形成莫来石，但仍保持蓝晶石轮廓。温度达到1 450℃时，蓝晶石全部相变，分解产物为莫来石和玻璃相。

硅线石的原名为 sillimanite，是1824年以 B.Silliman 教授的姓命名的，由于晶体多呈条柱状和针线状结晶习性，国人曾译成为“矽线石”。颜色为白、灰、黄、粉红和褐色，具有玻璃光泽。硅线石的体膨胀较莫来石低，但非均膨胀因子最高。晶体的长向沿 c 轴，但 b 轴膨胀系数最大，在加热过程中将沿解理开裂，类似于蓝晶石。硬度为6.5~7.5；相对密度3.23~3.25；熔点1 850℃。

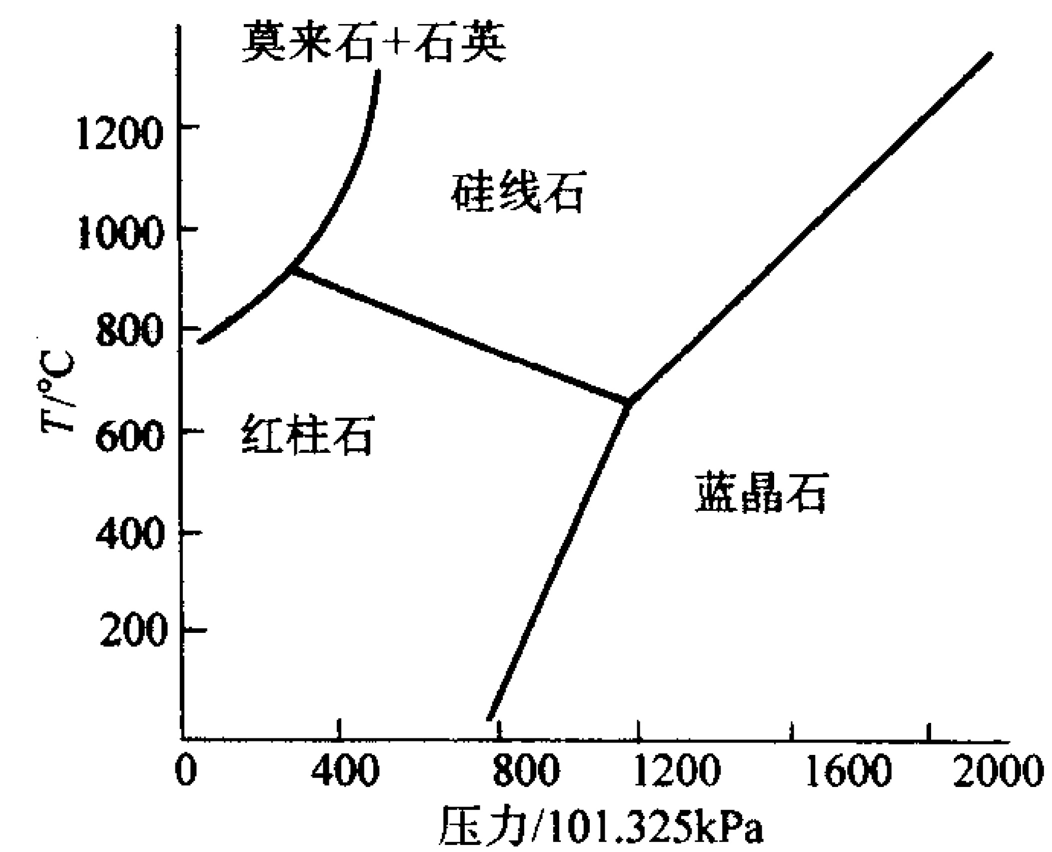


图 8.3-10 “三石”同质多象变体的推测相图

红柱石显浅玫瑰色、粉红、浅褐色等，多呈柱状，晶体粗大，相对密度3.1~3.3。在红柱石晶体内有“黑十字”碳质包体。红柱石的开始分解温度为1 410℃，完全分解温度为1 500℃介于蓝晶石和硅线石之间。它的分解温度可作为判断制品烧结制度的一个标准。当其表面局部分解时，会与周围的氧化铝组分反应，形成二次莫来石化反应带，促进粒间结合。

“三石”原矿也常含有云母、石英、石榴石、绿泥石、云母类等杂质矿物。因此原矿需要经选矿后才能使用。

“三石”矿物的一般特性见表 8.3-20。

“三石”精矿的化学组成除了 Al_2O_3、SiO_2 外，还有少量的杂质成分，而杂质成分及其含量又往往直接影响着它的品质。除主成分外，不仅 Fe_2O_3、TiO_2，还常常包含有 CaO、MgO、K_2O、Na_2O 等杂质成分。一般来说，杂质的总含量以不超过2%~3%为宜。表 8.3-21 及表 8.3-22 分别为国内外“三石”矿物产品的理化性能指标。

表 8.3-20 “三石”矿物的性质

矿物性质	蓝晶石	红柱石	硅线石
成　分	$Al_2O_3\cdot SiO_2$ Al_2O_3 62.92%（63.1%） SiO_2 37.08%	$Al_2O_3\cdot SiO_2$ Al_2O_3 62.92%（63.1%） SiO_2 37.08%	$Al_2O_3\cdot SiO_2$ Al_2O_3 62.92%（63.1%） SiO_2 37.08%
晶系	三斜	斜方	斜方
晶格常数	$a=0.710$ nm，$\alpha=90°05'$ $b=0.774$ nm，$\beta=101°02'$ $c=0.557$ nm，$\gamma=105°44'$	$a=0.778$ nm $b=0.792$ nm $c=0.557$ nm	$a=0.744$ nm $b=0.759$ nm $c=0.575$ nm
结构	岛状	岛状	链状
晶形	柱状，板状或长条状集合体	柱状或放射状集合体	长柱状，针状或纤维状集合体

续表 8.3-20

矿物性质	蓝晶石	红柱石	硅线石
颜色	青色，蓝色	红，淡红	灰，白褐
密度/g·cm^{-3}	3.53～3.65 (3.56～3.68)	3.13～3.16 (3.1～3.2)	3.23～3.27 (3.23～3.25)
相对硬度	异向性 //c 轴 5.5 ⊥c 轴 6.5～7	7.5	6～7.5
解　理	沿 {100} 解理完全 {010} 良好	沿 {110} 解理完全	沿 {010} 解理完全
折射率	N_g = 1.719～1.734 N_m = 1.714～1.723 N_p = 1.704～1.718	N_g = 1.638～1.653 N_m = 1.633～1.644 N_p = 1.629～1.642	N_g = 1.673～1.683 N_m = 1.658～1.662 N_p = 1.654～1.661
光　性	(－)	(－)	(＋)
比磁化系数 K	1.13	0.23	0.29～0.03
电泳法零电点 (pH)	7.9	7.2	6.8
加热性质	1 100℃左右开始转变为莫来石	1 400℃左右开始转变为莫来石	1 500℃左右开始转变为莫来石
体积变化/%	+18	+5.4	+7.2

表 8.3-21　我国"三石"矿物产品理化性能

品名与产地		产品粒度/mm	化学成分/%					耐火度/℃	线膨胀率/%			
			Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	K_2O+Na_2O	灼减		500℃	1 000℃	1 500℃	残存
蓝晶石	新疆	块矿	61.95	0.64	0.39	0.08	0.49	>1 830	0.21	0.99	18.56	+17.59
			58.65	0.65	0.09	0.41	0.69	>1 830	0.26	1.05	13.62	+12.33
			56.23	1.39	0.34		0.72	>1 830	0.37	0.79	8.96	+7.02
	邢台	<0.2	56.94	1.01	0.08	0.16		>1 830	0.37	2.40	16.80	+15.79
	南阳	块矿	60.67	0.47	1.31	1.66		>1 830	0.32	1.30	10.76	+9.12
			56.91	0.61	1.98	1.52		>1 830	0.39	1.97	10.85	+9.76
		<0.2	56.48	0.12	1.40	0.10	1.50	>1 830	0.47	1.91	12.35	+12.13
	东海	<0.15	59.57	0.55	0.41		0.51	>1 830	0.39	1.37	15.62	+14.40
	沭阳	<0.2	55.73	0.74	1.09	0.15		>1 830	0.41	0.46	12.89	+11.75
硅线石	鸡西	<0.2	58.60	0.97	0.65	0.36	0.76	>1 830	0.40	0.73	0.75	−0.23
			56.81	0.88	0.90	0.57	0.69	>1 790	0.53	0.80	0.53	−0.15
			57.42	1.33	1.01	0.56	0.94	>1 790	0.47	0.93	0.67	−0.36
			54.31	1.60	0.92	0.71	1.36	>1 770	0.66	1.10	0.17	−0.51
	灵寿	<0.15	55.79	1.55	0.11	2.52	1.30	>1 830	0.12	0.82	0.21	−0.50
	回龙山	<0.15	60.27	0.06	0.95	微	0.57	>1 830	0.25	0.67	0.68	−0.14
	叶县		60.00	1.50	0.50							
	大牛		58.14	0.88	0.04	0.40	0.59	>1 830				
红柱石	南阳	<3	58.15	0.83	0.12	0.41	0.78	>1 830	0.58	1.16	1.28	+0.40
			58.11	1.27	0.12	1.25	0.84	>1 790	0.32	1.52	1.24	+0.10
			56.53	1.22	0.10	1.54	0.89	1 790	0.32	1.36	0.88	−0.20
			56.90	1.67	0.20	1.93	0.74	>1 770	0.36	1.77	0.41	−0.55
	新疆	<1.0	56.18	0.78	0.22	0.23	0.95	>1 830	0.29	1.01	1.29	+0.20
	山东	<1.0	55.80	1.83	0.36	1.84	1.42	>1 790	0.64	1.85	8.28	+6.80
	陕西	<0.5	63.44	0.78	3.62	0.35	1.12	>1 830	0.38	1.21	2.11	+0.95
	辽宁	<0.2	55.69	0.37	0.72	0.61	1.15	>1 830	0.28	1.10	1.44	+0.40

我国“三石”矿物资源丰富，近年来，随着选矿技术的进步，我国“三石”精矿质量有了很大的提高，可与国外相类似的精矿媲美。

表 8.3-22　国外“三石”矿物产品理化性能

品名与产地		化学成分/%									线膨胀率/%		
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	灼减	500℃	1 000℃	1 500℃
蓝晶石	印度拉普萨	36.33	62.05	0.31	0.16	0.13	0.06	0.28	0.08	0.59	0.40	1.87	14.95
	印度班达拉	37.11	59.61	0.70	0.58	0.10	0.05	0.36	0.44	0.31			
	美国弗吉尼亚	37.70	58.77	1.17	1.30		微	共 0.59		0.38			
	肯尼亚	37.38	59.65	0.56	1.09	0.27	0.07	—	—	0.60			
	保加利亚	38.86	57.86	1.02	0.75	0.40	0.36	—	—	1.17			
硅线石	南非	17.20	77.80	0.94	2.40	0.05	0.07	0.08	0.05	—	0.19	0.96	0.79
	南非	34.20	58.22	0.38	1.56	0.11	0.18	0.43	0.40	—	0.24	0.89	0.46
	印度阿萨姆	34.70	61.18	0.50	0.10	0.35	0.16	微	微	2.93			
	美国新罕布什尔	34.48	58.76	2.40	7.45	0.80	0.12	0.39	—	1.36			
红柱石	南非德兰什瓦	41.19	53.09	2.26	0.46	0.61	0.28	—	0.88	1.20			
	南非德兰什瓦	37.34	59.66	1.11	0.30	0.11	0.12	0.17	0.07	—	0.28	1.09	1.44
	法国格罗梅尔	38.55	59.25	0.95	0.24	—	—	0.25	0.09	—			

2.4.2　热膨胀性能

“三石”矿物的最重要性质是它们的热膨胀性能，由于物理化学性质（包括结晶构造和密度等）的不同，加热时均产生一定的体积膨胀，蓝晶石的膨胀最大，硅线石次之，红柱石最小。它们的一些基本特性列于表 8.3-23 中。

表 8.3-23　蓝晶石族矿物加热物理化学变化

矿物名称	硅线石	红柱石	蓝晶石
开始转变为莫来石的温度范围/℃	1 500～1 550	1 350～1 400	1 300～1 350
转化速度	慢	中	快
转化所需时间	长	中	短
转化后体积膨胀	中，(7%～8%)	小，(3%～5%)	大，(16%～18%)
莫来石结晶过程	在整个晶粒发生	在颗粒表面开始逐步深入内部	同红柱石
莫来石结晶形态及大小	短柱状，针状 长约 3 μm	针状、柱状 长约 20 μm	长针状 长约 35 μm
莫来石结晶方向	平行于原硅线石晶面	平行于原红柱石晶面	垂直于原蓝晶石晶面

蓝晶石在加热过程中出现永久的体积膨胀而分解，体积密度下降到 3.1g/cm³ 左右。图 8.3-11 为蓝晶石的热膨胀曲线，可见在 1 000℃以前膨胀性能较小，超过此温度线膨胀迅速变大，1 500℃时膨胀率可达到 16%。

影响蓝晶石膨胀值的因素除了自身矿物特性及纯度外，还与其结晶尺度及原料颗粒度等因素有关。蓝晶石的纯度是指料中蓝晶石矿物成分的多少。含蓝晶石矿物成分越多时品质越优，其纯度就高，膨胀值就大；相反，含蓝晶石矿物成分越少，其纯度就低，膨胀值就小。蓝晶石的热膨胀性能还与其结晶大小、颗粒度有很大的关系。一般来说，结晶大、颗粒粗的要比结晶小、颗粒细的热膨胀率大。例如在 1 400℃时，0.5 mm 级蓝晶石精矿的膨胀率为 10%～12%，0.149 mm 级为 8%～9%，而 0.074 mm 级仅为 6%左右。由于蓝晶石受热体积膨胀显著，因而常在冶金工业炉中做不定形耐火材料。在不定形耐火材料中加入 5%～15%的蓝晶石精矿作高温膨胀剂，能保证整个耐火材料的体积稳定。

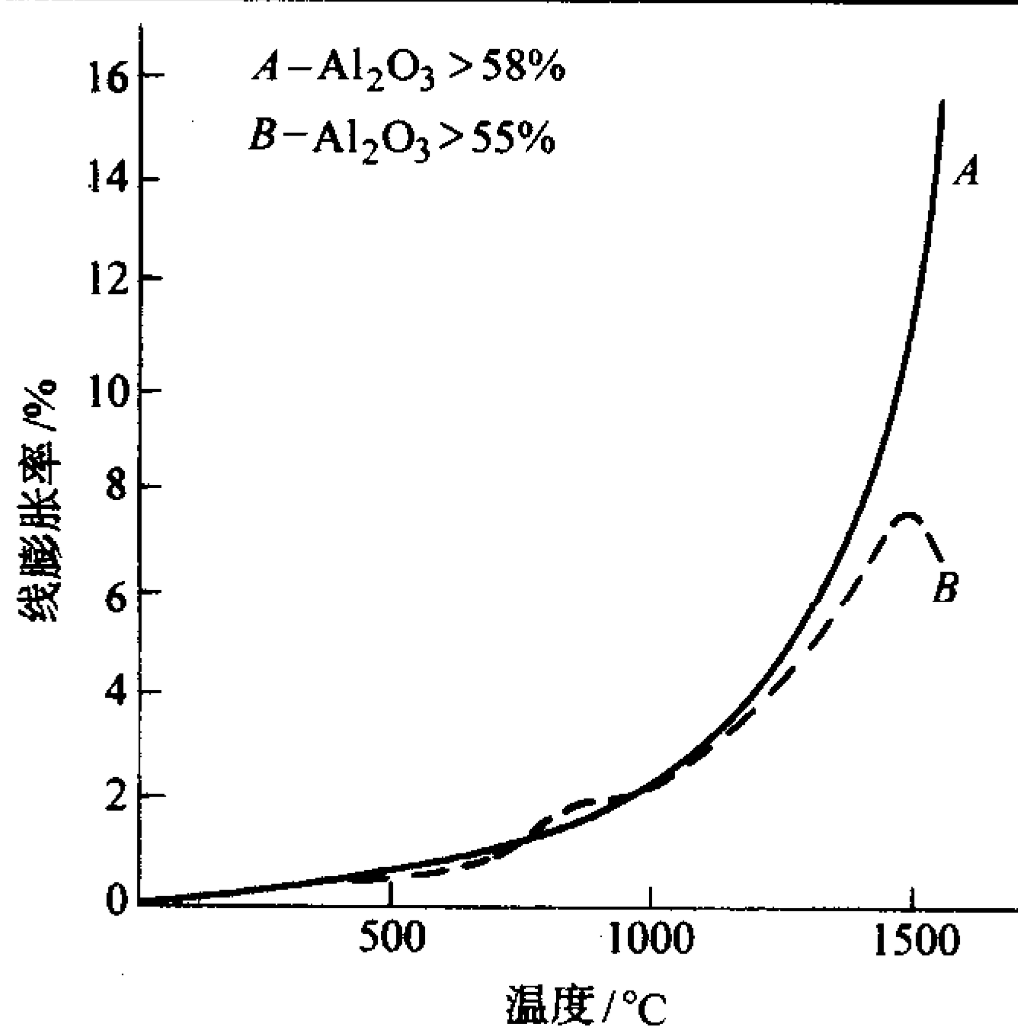


图 8.3-11　蓝晶石的热膨胀曲线

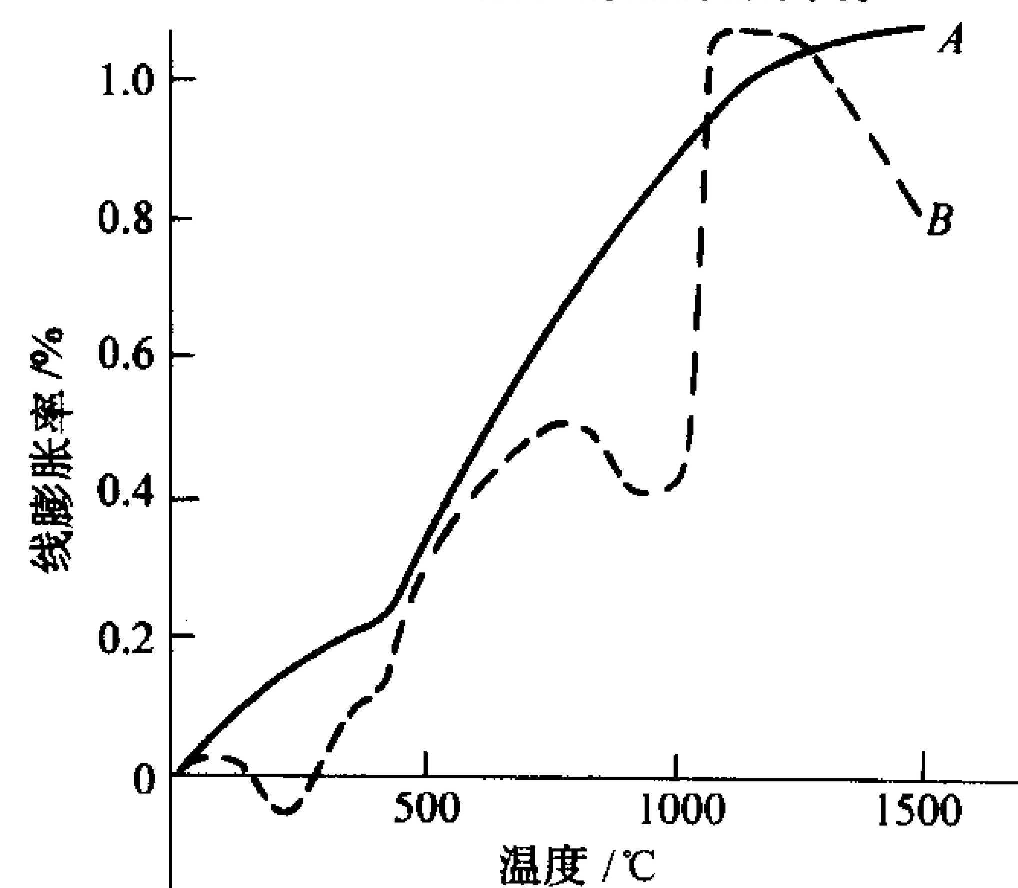
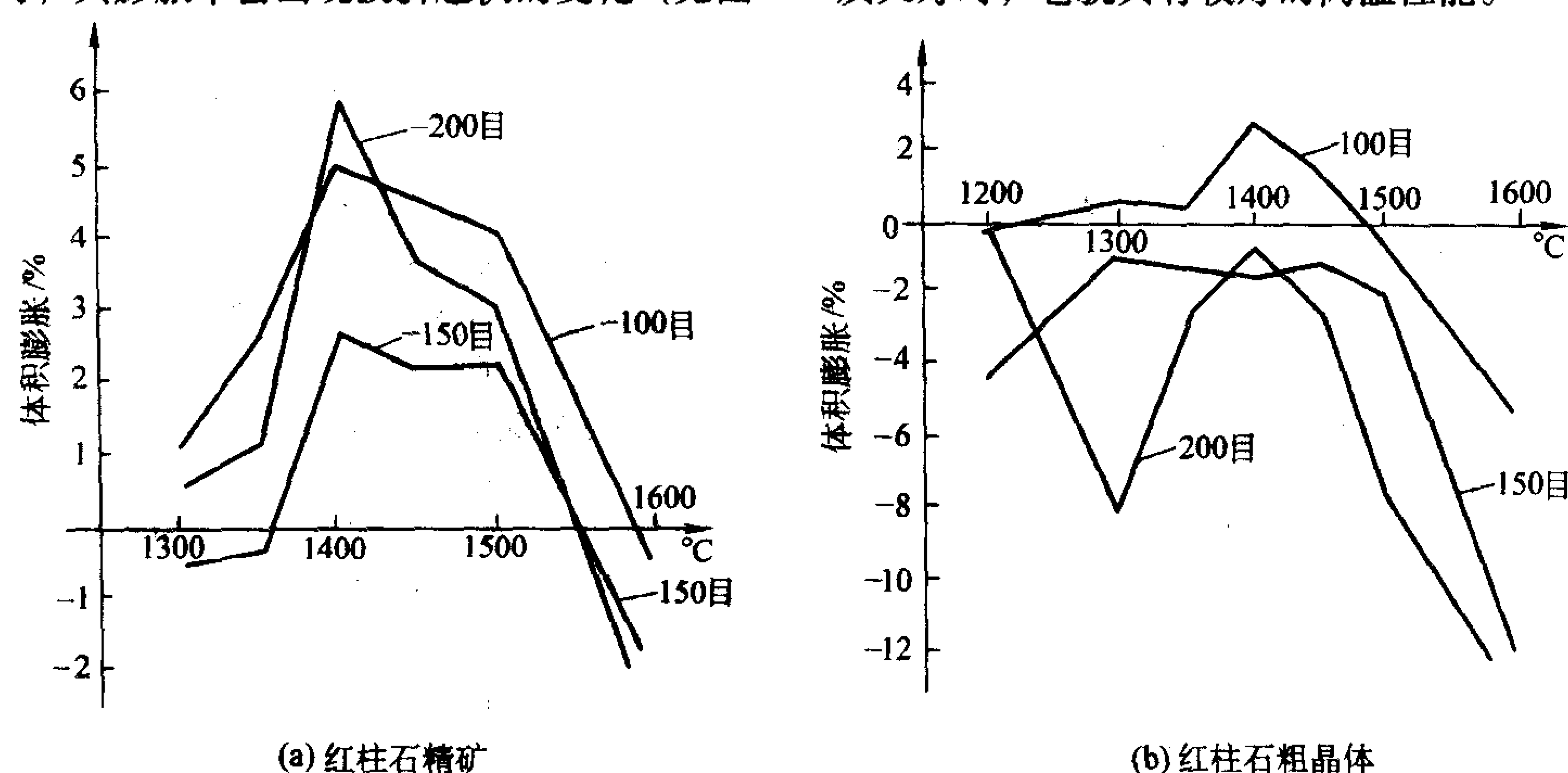


图 8.3-12　硅线石热膨胀曲线

硅线石具有高温下体积膨胀、冷却后不收缩的永久膨胀性能，并能在高温下（1 500～1 550℃）不可逆地转化为莫来石和方石英，同时伴随有一定的体积膨胀。随温度的升高，硅线石精矿的线膨胀变化可见图 8.3-12。

可以看到，由于质纯的硅线石矿物在莫来石结晶转化开始前，因无化学分解反应或晶型转化，只是一般的物理性能显示，故其膨胀曲线无明显的变化。当温度上升到使莫来石结晶开始后，膨胀曲线随着温度的变化，才发生急剧的上

升，膨胀率显著增大（见图 8.3-12 中 *A*）。当硅线石矿物含有一定量的杂质时，其膨胀率会出现波折起伏的变化（见图 8.3-12 中 *B*）。由此看出，矿样中硅线石矿物含量高、且品质又好时，它就具有较好的高温性能。



(a) 红柱石精矿　　(b) 红柱石粗晶体

图 8.3-13　红柱石的热膨胀性

在“三石”矿物中，红柱石的热膨胀性是最小的。以河南红柱石为例，我们选取其中的两种组分：红柱石精矿（Al_2O_3 60.03%，SiO_2 38.88%，杂质 1.09%）和红柱石粗晶体（Al_2O_3 54.86%，SiO_2 40.78%，杂质 4.36%），它们的热膨胀曲线见图 8.3-13。

从图可以看到，红柱石精矿和红柱石粗晶体两种试样的膨胀区域主要是处在 1 350 ~ 1 500℃，并在 1 400℃左右时都达到最大值，这因为红柱石转化为莫来石的数量急剧增加，相变因素占据着主导地位。当温度上升到 1 600℃以后，试样则有明显的收缩，这是因为相变引起的体积变化要远低于由于烧结作用导致的致密化程度的缘故。进一步比较，还可以发现红柱石从开始分解直至完全莫来石化的温度范围内，粒度的变化起着非常重要的作用，可成为制约其体积变化的因素。另外，原料内杂质的含量也影响着红柱石的热膨胀性，杂质的含量越高，莫来石化温度就越提前，体积膨胀则相对的减弱。

2.4.3　“三石”矿物的技术要求

我国行业标准 YB 4032—91 对蓝晶石，硅线石和红柱石的分类，代号和牌号作了规定，如下：

①按矿物结构将产品划分力蓝晶石、硅线石和红柱石三个类别。

表 8.3-24　蓝晶石，硅线石和红柱石的理化指标（YB 4032—91）

项　目	指标						
	蓝晶石		硅线石		红柱石		
	LJ-58	LJ-55	GJ-58	GJ-54	HJ-58	HJ-55	HJ-52
Al_2O_3/%　≥	58	55	58	54	58	55	52
Fe_2O_3/%　≤	0.8	1.5	1.0	1.5	1.0	1.5	2.0
TiO_2/%　≤	1.5	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
(K_2O+Na_2O) /%　≤	0.3	0.5	0.5	1.0	0.5	0.8	1.2
灼减/%　≤	1.5						
耐火度/℃　≥	1 790		1 790	1 750	1 790		1 750
水分/%　≤	1						
线膨胀率 (1 500℃) /%	必须进行此项检验，将实测数据在质量证明书中注明						

注：需方对质量有特殊要求时，由供需双方协商。

② 蓝晶石精矿——以“蓝”和“精”两个汉语拼音字母的大写字头“LJ”为代号；按 Al_2O_3 含量蓝晶石精矿分为 LJ—58，LJ—55 两个牌号。

③ 硅线石精矿——以“硅”和“精”二个汉语拼音字母的大写字头“GJ”为代号；按 Al_2O_3 含量硅线石精矿分为 GJ—58，GJ—54 两个牌号。

④ 红柱石精矿——以”红”和“精”二个汉语拼音字母的大写字头“HJ”为代号；按 Al_2O_3 含量红柱石精矿分为 HJ—58，HJ—55，HJ—52 三个牌号。

蓝晶石，硅线石和红柱石的理化指标见表 3.8-24。

产品粒度由供需双方商定。产品中不得混入外来夹杂物。

2.5　合成莫来石原料

2.5.1　合成用原料

天然莫来石很少，一般采用人工合成。合成莫来石所用的原料一般分为纯天然原料和工业原料与天然原料组合两种类型。天然原料有高铝矾土、蓝晶石、焦宝石、高岭土及硅石，工业原料有工业氧化铝、氢氧化铝等。通常低铝莫来石和中铝莫来石可由天然原料制得，如高岭石、蓝晶石等。而高铝莫来石可采用天然精选矾土或以工业氧化铝与天然原料组合原料制得，例如工业氧化铝加高岭土、蓝晶石、焦宝石等。

2.5.2　合成工艺

莫来石合成的方法可分为烧结法和电熔法。烧结法按照原料制备的方式又有干法与湿法之分，干法工艺是将配料共同粉磨，经压球或压坯后用回转窑或隧道窑烧成；湿法工艺是将配合料加水磨成料浆，再压滤脱水成为泥饼，真空挤泥成为泥段或泥坯再经烧成。电熔法是将配合料加入到电弧炉中，在电弧形成的高温中熔融，冷却析晶而成，采用天然原料配料时（如铝矾土等）可不经粉磨只将块状原料破碎至小于 1.5 mm 的颗粒即可，再与其他粉状原料在混合机中混合均匀。

烧结合成莫来石一般在 1 650 ~ 1 700℃下进行。烧结法合成莫来石的主要工艺因素是原料的纯度、原料的细度和煅烧温度。烧结法合成莫来石主要依靠 Al_2O_3 和 SiO_2 间的固相反应来完成，因此提高原料的分散度，将会加速固相反应的进程。特别是小于 8 μm 的微粒，对合成莫来石的形成和烧结作用很大。可见原料充分混合细磨，是促使合成莫来石的固相反应充分进行的重要工艺条件。莫来石一般在 1 200℃即开始生成，到 1 650℃时终止。此时呈微晶状，当温度超

过1 700℃时结晶发育好。由此可知，燃烧温度直接影响莫来石的形成和晶体的发育。因此，加热到一定的烧成温度并延长一定的保温时间，是合成莫来石的必要条件。合成莫来石所用原料的纯净度要求很严格，少量杂质成分就会降低莫来石的含量。在工业生产中，不可避免地要带入各种杂质，主要有 Fe_2O_3、TiO_2、CaO、MgO、Na_2O、K_2O，其中危害最大的是 Na_2O、K_2O，它们抑制莫来石的形成，并导致大量的富硅玻璃产生，降低莫来石含量。Fe_2O_3 会延缓莫来石化的进程，并增加玻璃相的数量。当 TiO_2 少量存在时，部分 Ti 离子进入莫来石晶格形成固溶体，促进莫来石的形成和晶体发育长大，当 TiO_2 含量过高时，则仍起熔剂作用。

表 8.3-25 电熔莫来石的理化指标

项目		指标	
		DM-1	DM-2
Al_2O_3/%		70~77	67~74
SiO_2/%		22~29	21~28
TiO_2/%	≤	0.1	2.0
Fe_2O_3/%	≤	0.2	0.6
Na_2O+K_2O/%	≤	0.4	0.5
体积密度/$g\cdot cm^{-3}$	≥	2.90	2.90
显气孔率/%	≤	5	4
耐火度/℃	≥	1 850	1 710

电熔莫来石是将配合料在电弧炉中熔融，莫来石是从熔体中冷却析晶而制得，其析晶过程与 Al_2O_3-SiO_2 系统相图的析晶过程相似。当配合料的 Al_2O_3 高于莫来石中的理论组成71.8%时，形成溶有过剩 Al_2O_3 的莫来石固溶体即 β-莫来石，只有 Al_2O_3 大于 80%时才会出现刚玉相。电熔莫来石的矿相组成一般为莫来石晶体和玻璃相。我国电熔莫来石行业标准 YB/T 104—2004“电熔莫来石”将电熔莫来石产品按 Al_2O_3 含量分为 DM-1 和 DM-2 两个牌号，有关技术条件见表 8.3-25。与烧结莫来石相比较，电熔莫来石晶体发育完善晶粒大、缺陷少，晶体尺寸是烧结莫来石的数百倍，因此高温力学性能和抗侵蚀性都相对要好。

2.5.3 合成莫来石技术要求

我国黑色冶金行业标准 YB/T 5267—2004“烧结莫来石”对以氧化铝、矾土、黏土为主要原料生产的莫来石做出了规定（见表 8.3-26）。表 8.3-27 列出了国内外此类产品的典型技术参数。

表 8.3-26 烧结莫来石性能指标

指标 / 牌号	化学成分（质量分数）/%				体积密度 /$g\cdot cm^{-3}$	显气孔率 /%	耐火度 /℃
	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	Na_2O+K_2O			
M75	73~78	≤0.5	≤0.5	≤0.5	≥2.90	≤3	1 800
M70-1	68~73	≤0.5	≤0.5	≤0.4	≥2.85	≤3	1 800
M70-2	68~73	≤3.5	≤1.5	≤0.4	≥2.75	≤5	1 800
M60-1	57~62	≤0.5	≤0.5	≤0.3	≥2.65	≤5	1 800
M60-2	57~62	≤2.5	≤1.5	≤0.3	≥2.65	≤5	1 800
M45-1	43~48	≤1.0	≤0.5	≤0.4	≥2.55	≤4	1 760
M45-2	43~48	≤1.5	≤1.3	≤3.0(Na_2O≤0.3)	≥2.50	≤4	1 760

表 8.3-27 国内外高纯烧结莫来石的典型性能

产地		中国		日本					德国	英国
		JD	SD	A-1	A-2	A-3	B-1	B-2	M72	KCM
化学成分/%	Al_2O_3	74.79	76.24	71.98	76.88	77.60	70.00	73.00	72.50	73.78
	SiO_2	22.90	21.60	27.00	21.69	21.32	28.10	25.10	26.00	24.35
	Fe_2O_3	0.55	0.74	0.30	0.70	0.30	0.90	0.80	0.20	0.53
	TiO_2	0.35	0.32	0.16	0.11	0.11	0.10	0.10	0.30	0.13
	CaO	0.14	0.23	0.04	0.15	0.10	0.30	0.20	0.10	0.01
	MgO	0.51	0.17	0.08	0.04	0.01	0.20	0.20		0.12
	K_2O	0.42	0.17	0.27	0.25	0.24	0.26	0.23	0.60	0.80
	Na_2O	0.18	0.41	0.21	0.12	0.09	0.30	0.31		0.17
	LOI	0.27	—	0.04	—	—	0.20	0.20	—	—
密度		3.10	—	0.096	3.186	0.199	3.07	1.15	3.13	3.13
体积密度/$g\cdot cm^{-3}$		0.85	0.85	0.72	0.82	1.82	1.79	2.86	2.85	2.89
显气孔率/%		3.0	3.0	3.3	3.4	5.9	0.5	0.5	1.5	3.0
刚玉/%		5	—	0.42	10.36	10.59	0	5	—	—
莫来石/%		94	—	98.04	92.34	91.28	91	83	—	—
玻璃相/%		微量	—	1.54	—	—	9	7	—	—

3 硅铝系耐火制品

3.1 黏土质耐火制品

黏土质制品是指以天然黏土为主要原料，氧化铝含量为30%~48%的耐火制品。该产品用途广，产量大。广泛应用于高炉、热风炉、均热炉、退火炉、烧结炉、锅炉、浇钢系统以及其他热工设备。用于不同热工设备和不同部位的黏土砖，其质量指标应该基于使用要求而确定。黏土砖根据所用原料的不同可分普通黏土砖、多熟料黏土砖、全生料黏土砖和高硅黏土砖等品种。

3.1.1 黏土砖的制造工艺

（1）工艺流程

工艺流程的选择，主要取决于原料的性质，制品的质量要求以及生产规模的大小。并在此基础上选择设备及进行合理的布置，以确定各工序的工艺技术要求。根据我国原料特点（结合黏土以半软质黏土为主），黏土砖一般用半干成形的工艺。但也有采用可塑法、泥浆浇注法方法成形的。对于半干法机压成形的生产工艺流程图见图 8.3-14。

流程①是制造普通黏土质制品的工艺，结合黏土加入量较多（一般不少于 20%），而流程②和流程③是用来制造优质的多熟料黏土制品的，结合黏土用量相对较少。后两种工

艺流程的不同点在于它们是将部分结合黏土和黏土熟料一起在细磨设备内进行共同细磨，或将部分结合黏土以泥浆形式加入到泥料中。多熟料黏土质制品采用这种工艺流程生产，可充分发挥黏土的结合作用，使其在泥料中分布均匀，显著地改善泥料的成型性能。

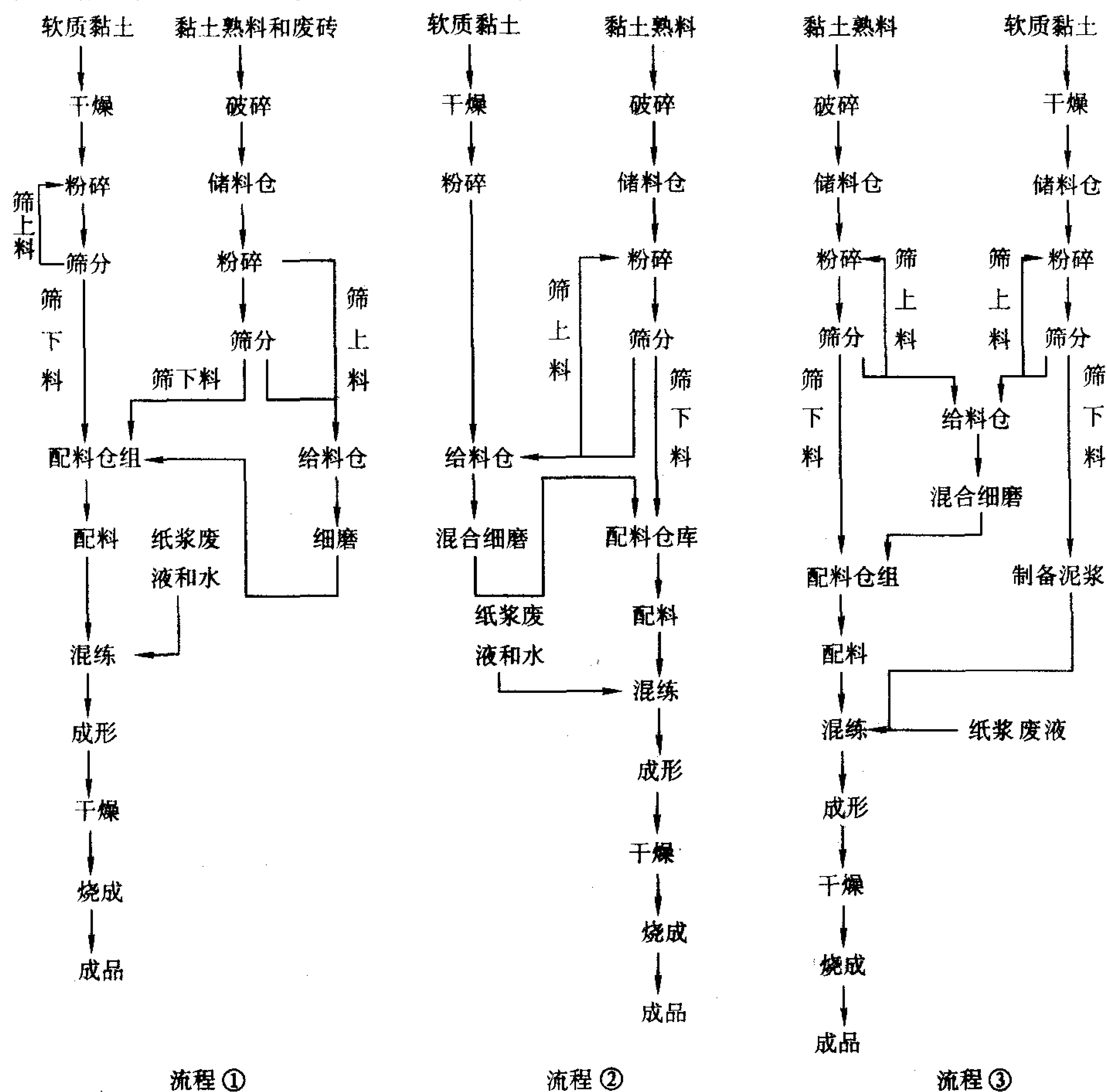


图 8.3-14　黏土质制品的生产工艺流程

对于成形及干燥时产生的废坯，应集中破粉碎，过 6 mm筛孔，可直接送去集中混合使用。由于经过二次混练，对砖坯及制品的质量没有不良影响。烧成后的废砖掺合黏土熟料供一般制品生产使用，但掺加量不易超过 30%。

在原料加工系统中带入的铁屑以及原料中存在的铁瘤等含铁物质，必须采用电磁分离除铁设备尽量除掉，以免经烧成后制品出现熔洞或大斑点。

(2) 原料的准备

1) 黏土熟料　黏土熟料在砖中起着骨架作用，以不同的颗粒和部分细粉的形式加入。通常采用二级破粉碎流程（颚式破碎机粗破，圆锥破碎机或对辊破碎机中破）获得合格的黏土熟料粒度。具体破碎的最大颗粒的确定要根据所要生产的制品大小和性能要求而定。通常颗粒骨料分两个粒度级别，即 3 ~ 1 mm（或 4 ~ 1 mm）及 < 1 mm 两个粒级，或者 3 ~ 2 mm（或 4 ~ 2 mm），2 ~ 1 mm 及 < 1 mm 三个粒级。配料中需要加入的熟料细粉（ < 0.088 mm），通常是利用熟料破碎后筛粉的筛下料进入球磨机或筒磨机细磨后而获得。

2) 结合黏土　结合黏土的作用是在坯料中黏结熟料颗粒使制成的砖坯具有足够的强度，并使砖坯在一定的温度下烧成致密。结合黏土的性质不但影响着制品的制造工艺过程，如泥料的成形性能、砖坯强度和制品的烧成温度等，同时也决定制品的荷重软化温度、热振稳定性和抗渣性等其他性能。因此，对结合黏土的基本要求是具有耐火度高、可塑性好和易烧结的性能。进厂的结合黏土多数呈块状，其含水量大，并随季节变化而有较大的波动，有时达 25% 左右。一般黏土经干燥后再进行破粉碎。可采用自然干燥和地炕干燥等方法，近年来多采用回转干燥筒进行干燥。结合黏土采用筒磨机粉碎时，水分含量不超过 5%，采用鼠笼式磨机或干碾机进行粉碎时要求黏土水分不超过 10%。对结合黏土的加工粒度，原则上越细越好以便充分发挥其结合性和烧结性。但考虑到粉碎设备的生产效率，同时结合黏土在混合过程中遇水后自身还起分散作用，因此在实际生产中，对结合黏土粉碎的粒度要求不同。对于半干法成形的泥料，由于泥料水分低，在混练中结合黏土颗粒的进一步分散作用小，一般颗粒不超过 0.2 ~ 0.5 mm。在可塑泥料中水分较高，结合黏土颗粒允许大一些，一般为 0.6 ~ 1 mm。对用于制备泥浆的结合黏土的粒度可以更大些。

3) 亚硫酸纸浆废液　在半干法成形的砖料中，特别是多熟料砖料中，加入亚硫酸纸浆废液等有机结合剂，能有效地提高砖坯的强度，便于运输和装窑，减少半成品废品。亚硫酸纸浆废液能起到电解质的作用，降低黏土的内摩擦力和外摩擦力，从而改善泥料的成形性能，提高砖坯密度和强度。供耐火材料生产的纸浆废液，可以是流动性很好的液体，也可以是已被加热浓缩成为黏稠状的液体或固体粉剂，后者在使用前需配以适量的水，用蒸气将其配制成适用液体来使用。

(3) 泥料的制备

泥料制备过程包括各种原料的配比、颗粒组成的确定以及通过混练工序获得的含有一定水分的均匀泥料。泥料通常是由黏土熟料、结合黏土、水和亚硫酸纸浆废液等组成。

原料配比包括黏土熟料、结合黏土和外加物之间的质量配比。在黏土质制品所用物料的配方中，熟料和结合黏土的比例，必须根据制品的用途和质量要求、制品形状和大小、原料的质量和特性、以及制造方法（如成形方法）等因素综合考虑确定。质量要求高的制品一般采用多熟料配比，熟料使用量达 80%～85%，甚至高达 90%。结合黏土一般用量不超过 20%，甚至只有 10%。这种配方的坯料经过适当的成形方法和烧成制度，可以制得外形尺寸正确、高密度、高强度和良好高温性能指标的优质制品。对于一些特异型制品，要求坯料具有良好的成形性能，在满足理化指标要求的前提下应增加结合黏土用量，可达 25%～30%，甚至高达 40%。对于多熟料制品，为了进一步提高成形性能，在混合时常加入一定量的亚硫酸纸废液，加入量随配料组成、砖坯性质、成形方法等而异，一般波动于 1%～2%，并调至密度为 1.20～1.25 g/cm³ 的液态状时加入混合料中。

坯料的颗粒组成应包括颗粒的最大颗粒尺寸或称临界颗粒尺寸、各级颗粒的含量，以及颗粒的形状等。颗粒配比要按照最紧密堆积理论，既要考虑到紧密堆积，又要考虑到易于成形和烧结；既要考虑到制品的性质、边角整齐、表面平整，又要注意到工艺操作和砖型大小、复杂程度。一般采用“两头大、中间小”的配合原则。黏土砖泥料多采用颗粒和细粉两组配料，一般熟料颗粒占 60%～70%，熟料细粉和黏土细粉占 30%～40%。为了减少粉料储运中颗粒“偏析”现象并使粉料中各粒级含量符合工艺的要求，要保证泥料小颗粒组成稳定，对于质量要求高的制品也可采用多粒级配料。临界颗粒尺寸取决于制品的外形尺寸和组织结构的要求，在不影响制品的表面质量和造成坯料中颗粒“偏析”现象的基本条件下，通常采用 3～3.5 mm。对于复杂形状的制品，其临界颗粒偏小（2～3 mm），而大异型制品则应适当放大（4～5 mm）。

泥料的混练是在一定数量的熟料和黏土中加入一定量的外加剂和水，在混练机中混练成具有一定可塑性和黏结能力的泥料。混合得均匀与否，取决于混练方法和所用设备特性。在混练时受到混合机械设备搅拌及挤压作用，粉料的各微粒相互移动和接触，以达到分布均匀和接触紧密的目的。所以微粒间的阻力越小，其滑动性越好，则混合时越易达到均匀致密。泥料混合时，泥料的均匀分布程度和密实程度取决于：①混合机械的特性；②操作制度；③混合时间的长短。显然，适当延长混合时间有利于各组成及粒级间的均匀分布。当用湿碾机混合时，操作制度同样起重要作用。目前多数采用混碾机混练，其方法大致有如下三种。

1）黏土和熟料先干混合，然后以水润湿并继续混合。

2）先将熟料用水或泥浆润湿，然后与干黏土混合至水分均匀分布。

3）先将细颗粒熟料与黏土在筒磨机中共向细磨混合，然后将混合料与已润湿的粗粒料混合。

生产实践表明，机压半干泥料水分一般为 4%～6%。以下加料顺序可得到均匀分布的泥料。即：先加熟料颗粒，再加水或泥浆湿混 1～2 min 以湿润颗粒表面，最后加入熟料筒磨粉及软质黏土再混合 4～6 min，使结合黏土均匀地沾附于熟料颗粒表面，形成一层薄膜。总混合时间为 5～10 min。出泥碾前 3 min 允许用熟料筒磨粉调整粒度及水分。

（4）制品的成形

黏土制品的成形方法，按泥料成形所含水分多少划分成浇注成形、可塑成形、半干法成形。另外还有挤压成形。除复杂型和大型黏土制品采用机械捣打、振动成形或人工成形外，目前黏土质制品绝大多数采用半干法机压成形。

常用的半干法机压成形设备主要有：摩擦压砖机、杠杆压砖机、液压机。近年来趋向于采用自动化操作的液压机。在选择成形设备时，要根据制品质量要求、形状、尺寸大小、生产数量等进行综合考虑，选择合适的设备。目前使用最多的是摩擦压砖机，其规格有 70 t、160 t、260 t 和 300 t 等几种。

砖坯成形时应根据“先轻后重短程快打”的原则进行，以保证砖坯致密均匀，减少过压层裂废品的出现。先轻后重的目的，就是要在加压初期使空气顺利排除。当开始压力增大后，空气受压，体积收缩；当压力除去后，产生膨胀，从而出现弹性后效引起层状裂纹。砖坯成形时加压次数的确定，取决于设备成形压力、制品的质量要求和形状尺寸及泥料性质等。加压次数一般不少于 3～4 次。

生产过程中生砖坯的质量一般用砖坯尺寸和单重以及外观来控制，所以模具的尺寸和加料量应经常检查，严格控制。生坯的最终质量是否合格要通过实验室测定其体积密度和气孔率等指标来衡量。生坯的体积密度大致在 2.10～2.40 g/cm³ 之间波动。

（5）干燥与烧成

1）砖坯的干燥　从砖坯中除去所含水分的过程称为干燥。目的是使生砖坯中排出一部分水分，以提高砖坯的机械强度，使之能够承受装窑负荷的压力，同时使砖坯在烧成初期不致因水分剧烈排出而造成裂纹。目前常用的干燥设备的类型有：间歇式室式干燥器、隧道干燥器及输送带式干燥设备。用不同成形方法压制的黏土砖坯，应选用不同的干燥制度。

对黏土制品通常采用半干法机压成型，砖坯的水分含量低，在水分蒸发时体积几乎不发生收缩，因此可以采用快速干燥制度。

半干法机压成形砖坯在隧道式干燥器内的干燥制度为：①干燥介质进口温度：标、普型砖 150～200℃，异型砖 120～160℃；②废气排出口温度：70～80℃；③砖坯残余水分：<2%；④干燥时间：16～24 h。

由于特异型、大型砖及手工成形（或可塑成形）砖坯的水分含量高，水分排出困难，且有收缩，为了防止干燥过速而引起开裂，根据砖坯的单重和形状复杂程度，应将砖坯在空气中预先干燥 5～10 天后，再送入干燥器干燥。

2）黏土制品的烧成　制品烧成过程中的物理化学变化，主要在基质部分进行，即在结合黏土和熟料细粉中进行各种反应。因此，结合黏土的加热性质直接影响着制品烧成制度的确定。结合黏土加热时的变化，实质上是高岭石矿物的加热反应以及杂质成分在高温条件下生成多组分低共熔物，促使坯体烧结，并伴随有一定的体积收缩。结合黏土使用量越大、黏土中氧化铝含量越低，杂质成分含量越高，则这些反应越剧烈，体积收缩越大。由于体积收缩产生的内应力是导致坯体产生裂纹或开裂的原因。

黏土制品的烧结属于液相烧结过程，在高温下形成熔融液填充孔隙，并把熟料颗粒黏结在一起，同时高温熔融液促进莫来石的重结晶作用。形成熔融液的数量取决于可形成熔融液的熔剂物质的数量，温度以及作用时间。一般说来，形成熔融液的最低温度相当于该氧化物系统的低熔混合物的共熔温度。此系统的物相数越多，则共熔温度越低。由于黏土制品中高温熔融液的黏度很大，在莫来石重结晶过程中，很难形成明显的结晶网络组织，莫来石结晶基本上是分散熔融液中的。这种结构决定了黏土制品的高温结构强度低和抗渣性能不高的特点。

黏土制品的烧成大致可划分为四个阶段。

第一阶段：常温至 200℃，为排除坯体中残余水分的阶段。此阶段升温过速，必然使坯体内部产生大量过热蒸汽，这种过热蒸汽压力增大至超过坯体结构强度时，就造成胀裂，甚至炸裂。一般说来，坯体中残余水分越多，坯体的体

积越大，则烧成初期加热速度应缓慢。在隧道窑烧成时，一般在前3~4个车位的温度递升不宜过快，在4号车位以前保持在200℃左右较宜。

第二阶段：黏土矿物、结合黏土中的杂质矿物以及有机物等的分解和氧化，结构水的排除阶段。其温度范围大致为200~900℃。这些反应均为吸热反应，在450℃以下进行得缓慢，450℃以上反应显著加速，并伴有微量均匀收缩，因此可迅速加热。必须注意到，当坯体有机物质多或坯体密度较大时，在600~900℃温度范围内，应采用较强的氧化气氛，使有机物充分氧化，避免产生“黑心”。

第三阶段：温度在900℃以上至烧成最高温度为烧结阶段，也称高温阶段。这是产生熔融液、坯体烧结致密化及莫来石形成长大的阶段。坯体会产生强烈的烧结收缩，特别是在温度达1 100~1 200℃以上时，烧结收缩作用急剧进行，收缩率达4%~5%。因此，高温阶段应缓慢升温并保持氧化气氛，使坯体均匀受热，尽可能地减少制品各部位收缩的不均匀程度，避免制品在烧成时开裂。

黏土制品烧成的最高温度，一般应高于结合黏土的烧结温度100~150℃，若使用烧结温度范围较窄的结合黏土，则烧成的最高温度应高于黏土烧结温度50~100℃左右为宜。黏土制品的烧成温度一般在1 250~1 350℃范围内波动。对Al_2O_3含量较高的制品，可提高到1 350~1 380℃。

为了使砖坯中发生的反应能够得到充分进行，且保证制品的内部和表层获得一致的烧结程度，应在烧成的最高温度或略低于最高温度时，保温2~8 h（或更长些）。保温时间长短，应根据砖坯的烧结性、尺寸大小、窑温均匀程度、装窑密度以及高温时的升温速度等因素综合考虑而定。

第四阶段：为冷却阶段，黏土制品在冷却过程中莫来石发生缓慢的析晶，熔体固化变成玻璃态，并有收缩作用。在800~1 000℃以上时，因不均匀或过快冷却而产生的相对剪应力会被制品的可塑变形作用所抵消，这种应力不会造成裂纹的出现。在800~1 000℃以下熔体固化成玻璃态，塑性变形消失，这时可能采取的冷却速度取决于制品的弹性性质和机械强度。因此在低温时适当减缓冷却速度较宜。

3.1.2 黏土制品的性质

黏土制品的性质在较大范围内有所波动，这是由于制品的化学组成波动范围很大（Al_2O_3含量在30%~48%之间波动）以及生产工艺不同所致。

黏土制品的耐火度波动于1 580~1 770℃，它主要取决于制品的化学组成，随Al_2O_3/SiO_2比值增大而提高。制品中Al_2O_3含量增加，能提高其荷重软化温度和抗渣性能。熔剂杂质，特别是碱金属氧化物的增多则将显著地降低制品的耐火度。

荷重软化温度主要取决于制品中的化学矿物组成和致密度。通常为了提高其荷重软化温度采取如下措施：提高制品的Al_2O_3含量，特别是基质的Al_2O_3含量；采用多熟料配料及混合细磨工艺措施；高压成形提高坯体的体积密度；适当提高烧成温度，使制品具有致密结构。

黏土制品的热振稳定性强，波动范围大，一般均大于10次（1 100℃水冷），这与黏土制品的热膨胀系数值不太大（20~1 300℃间的平均热膨胀系数为4.5×10^{-6}~5.8×10^{-6}）又无多晶转变现象及具有高基质颗粒结构组织有关。

黏土制品属于弱酸性的耐火制品，随着SiO_2含量的增加而使其酸性增强。它对酸性炉渣具有一定的侵蚀抵抗能力，而对碱性熔渣的侵蚀抵抗能力较差。因此黏土制品宜于用作酸性熔渣窑炉的内衬。

我国目前生产优质黏土砖的经验是，以组织致密、杂质含量低、烧结良好的优质黏土熟料（焦宝石熟料）和烧结范围与产品烧成相适应的结合黏土为原料，基质部分采用黏土熟料和结合黏土混合破粉碎，以及多级颗粒级配工艺，如：如三层振动筛并加入管磨细粉的四级颗粒级配的工艺，在熟料颗粒及细粉制备过程中以及对泥料经多次强磁除铁工序。采用高压成形设备，以300 t、260 t压砖机为主要成形设备，控制半成品密度。另外，有些工厂采用了800 t、1 000 t摩擦压砖机，500 t和800 t液压机等。1 400~1 410℃高温烧成和较长的保温时间。

中国冶标（YB/T 5106—1993）将黏土制品按理化指标分为N-1，N-2a，N-2b，N-3a，N-3b，N-4，N-5，N-6八种牌号。其理化指标见表8.3-28。

表8.3-28 粘土质耐火砖的理化指标

项目		指标							
		N-1	N-2a	N-2b	N-3a	N-3b	N-4	N-5	N-6
耐火度/℃ ≥		1 750	1 730	1 730	1 710	1 710	1 690	1 670	1 580
0.2 MPa荷重软化开始温度/℃ ≥		1 400	1 350		1 320		1 300		
重烧线变化/%	1 400℃，2 h	+0.1 -0.4	+0.1 -0.5	+0.2 -0.5					
	1 350℃，2 h				+0.2 -0.5	+0.2 -0.5	+0.2 -0.5	+0.2 -0.5	+0.2 -0.5
显气孔率/% ≤		22	24	26	24	26	24	26	28
常温耐压强度/MPa ≥		300	250	200	200	150	200	150	150
抗热振性/次		N-2b、N-3b必须进行此项检验，将实测数据在质量证明书中注明							

3.2 半硅质耐火制品

半硅质制品是指含$Al_2O_3<30\%$、$SiO_2>65\%$的半酸性耐火制品。

制造半硅质制品用的原料是含有天然石英杂质的Al_2O_3含量低的硅质黏土或原生高岭土，以及高岭石选矿时所得的尾矿等。有些生产厂还采用含硅砂高岭土及煤矸石为原料生产半硅制品。如在耐火黏土中加入一定数量的硅石粉料或石英砂也可制造半硅砖。用天然产的蜡石作为原料生产半硅砖是最为合适的，有时也称为蜡石砖。

半硅质制品的制造工艺和黏土砖没有原则上的区别。在生产上一般需要注意以下几点。

① 利用天然的硅石黏土时，要根据原料的性质和成品的使用条件，决定是否加入熟料。硅质黏土烧成收缩小，可不加熟料直接使用。但这种黏土干燥收缩大，水分不易排出，制品的结构为细颗粒结构，热振稳定性低，若要提高半硅砖的热振稳定性，则应加入10%~20%的黏土熟料。表8.3-29列出了生产半硅质制品用原料的化学-矿物组成。

② 在烧成时，低温阶段（1 250℃以下），由于石英的多晶转变产生体积膨胀，同时又存在黏土烧结收缩，两者可以互相抵消。高温时，生成液相量变大，体积收缩较大。半硅砖的烧成最高温度随所用原料特性而有差异，一般约为1 350～1 410℃。

表 8.3-29　半硅质原料的理化指标

原料类别	化学组成/%							密度/$g\cdot cm^{-3}$	耐火度/℃	主要矿物组成
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	灼减			
硅质高岭土 硅质高岭土 煤矸石	18.08 16.87 24.96	72.94 73.15	1.15 0.97 1.98	0.76 1.54	0.60 0.52		6.04 6.34 8～12		1 670 1 650 1 630	高岭石、石英 高岭石、石英
蜡石	25.17	69.0	0.38	0.37	—	0.09	4.59	2.78	1 690	叶蜡石约95%，硅线石、水铝石微量
蜡石	18.82	77.02	0.19	0.13	—	0.10	3.64	2.75	1 670～1 690	叶蜡石约70%，石英、玉髓微量
蜡石	22.62	72.29	0.19	0.13	—	—	4.30	2.77	1 690	叶蜡石约80%，石英、玉髓约20%

③ 原料内的杂质多，石英颗粒细，则石英在高温下起强溶剂作用，降低了制品的耐火性能和热振稳定性。若石英颗粒大，则制品的密度小和强度差，对耐火制品性能降低不太大。如果而外加石英砂或硅石作瘠性料时，其颗粒大小应根据制品性能要求而定。若要求热振稳定性好，荷重软化温度高，则加入大颗粒（不超过2.0 mm）。如果要求机械强度大，可多加入细颗粒。

④ 用蜡石原料制砖时，其工艺要点应根据蜡石原料的化学矿物组成特点来确定。蜡石原料中的主要矿物是叶蜡石（$Al_2O_3\cdot 4SiO_2\cdot H_2O$），含结构水少，脱水过程比较缓慢，且脱水后仍保持原来的晶体结构，脱水失重也只有5%～6%，故可采用生料直接制砖，减少原料煅烧过程，降低生产成本。但必须注意到当采用全生料制砖时，由于蜡石脱水和石英转化引起的体积膨胀，会使制品发生疏松，强度降低。因此，也可将部分蜡石原料煅烧成熟料后加入小部分进行配料。

由于蜡石硬度低，易产生粉尘，应选择合适的破粉碎设备。蜡石原料由于其表面光滑，吸水性差，在泥料混合时对加水量比较敏感。因此泥料水分应严格控制，稍有偏高，成形时就易产生裂纹。

蜡石砖的烧成温度为1 380℃左右。在600～800℃之间，由于结构水析出缓慢，升温不宜太快。由于砖中含有大量石英晶体，故在冷却时也要注意缓冷，不宜过快。

蜡石砖外观与黏土砖差别不大，呈白色或灰白色。制品比砖坯略有膨胀，其膨胀率约为0.7%～0.9%。耐火度波动于1 670～1 710℃，荷重软化温度为1 300～1 430℃（开始点）。半硅砖的生产一方面是扩大原料资源的综合利用，另一方面因它具有不太大的膨胀特性，这种微量膨胀有利于提高砌体的整体性，减弱熔渣沿砖缝对砌体的侵蚀作用。另一特点是当高温熔渣与砖面接触后发生化学反应后，在砖面形成一层黏度很大的釉状物质（高硅含量的熔融物，厚度为1～2 mm），掩盖了砖表层的气孔，阻止熔渣向砖内渗透，成为一层保护层，从而提高了抗熔渣侵蚀的能力。

3.3　高铝质耐火制品

高铝质制品生产采用的原料主要分为天然原料和人造原料两大类。主要的天然原料为黏土类矿物和高铝矾土矿，以及通常经过选矿处理后的硅线石类精矿（硅线石、红柱石、蓝晶石）。人造原料有烧结或电熔的系列刚玉及合成莫来石。

高铝砖是指用高铝矾土熟料配一定数量的结合黏土制成的Al_2O_3含量在48%以上的铝硅质耐火制品，通常分为三类等。

Ⅰ等：Al_2O_3含量>75%；

Ⅱ等：Al_2O_3含量60%～75%；

Ⅲ等：Al_2O_3含量48%～60%。

3.3.1　高铝砖的制造工艺

高铝制品的生产工艺流程与多熟料黏土质制品生产工艺流程相似。所不同的是，高铝熟料块要进行严格的分级拣选，颗粒料分级储存和除铁工序，合理的颗粒级配以及高铝熟料和结合黏土共同混合细磨等措施。这对稳定生产，提高产品质量是十分重要的。

(1) 熟料的拣选分级

高铝矾土熟料在破碎前，应进行严格的分级拣选，把不同品位等级的熟料分开，避免掺杂混级。

熟料混级时，制品的化学-矿物组成随之波动，而且易引起制砖过程中的二次莫来石化的不均匀性及其膨胀松散效应。特别是当混级比例不固定时，制品的烧成温度难于控制，烧成收缩（或膨胀）波动很大，以致于难以获得理化指标和外形尺寸合格的制品。

在实际生产中，通常根据矾土熟料的外观、组织结构、烧结程度以及杂质的夹杂程度来拣选分级，然后经过取样化验，其理化指标合格后方可投人生产。

(2) 原料准备

拣选后的高铝熟料经颚式破碎机进行粗破，圆锥破碎机（或对辊机）进行中破后根据颗粒要求通过振动筛进行颗粒分级备用。筛下料应经除铁工序，以减少机械铁的混入。中碎后的高铝熟料（或筛下料）可送入筒磨机（或球磨机）进行细磨。筒磨粉粒度小于0.1 mm者应占95%以上。

(3) 配方的选择

1) 结合剂　通常用软质黏土或半软质黏土做结合剂，同时还加入少量有机结合剂（通常为纸浆废液），以改善坯料的成形性能和提高生坯强度。但是，在制品烧成时，黏土中的SiO_2和矾土熟料中的游离氧化铝反应生成二次莫来石而产生膨胀。该反应随配料中黏土的使用量的增多而加剧，从而降低制品的强度和密度。因此，应从如何控制由于二次莫来石化反应所引起的体积膨胀效应方面入手考虑配方中的黏土加入量。

在制造Ⅰ、Ⅱ等高铝砖时，由于矾土熟料的刚玉含量高或其矿物成分的不均匀程度大，因此为了减少二次莫来石的生成，配料中不易多加结合黏土，一般加入量波动于5%～10%。对于用Ⅲ级矾土熟料制造高铝砖时，结合黏土基本上不和Ⅲ等矾土熟料反应生成莫来石，加入量可根据泥料成形及制品烧成等工艺条件与对制品的质量要求而作适量增加。

用生矾土细粉代替黏土或采用高铝矾土和黏土粉按比例配合做结合剂，均可解决二次莫来石膨胀效应的影响，但是会给工艺过程带来一定的困难。

2) 熟料的混级使用　高铝砖生产可以采用不同等级原料的混合配方，以调整制品的氧化铝含量和改善基质组成。混合配料时，应以相邻级混配为宜。因为隔级混配会增加二次莫来石化反应。氧化铝含量高的熟料以细粉形式加入为易，以便与黏土充分作用，使二次莫来石化反应在基质中均匀发生，且使基质成分莫来石化。

(4) 颗粒组成的确定

高铝砖的颗粒组成与生产多熟料黏土制品相似。确定其颗粒组成原则是，能得到致密堆积，有利于成形和制品烧结，同时还必须考虑到二次莫来石化反应所造成的膨胀作用。

高铝砖生产通常采用粗、中、细三级配料，也可以采用二级或四级配料。当采用三级配料时，粒度范围一般为 3～0.5 mm（粗）、0.5～0.088 mm（中）、<0.088 mm（细）。配料应符合“两头大、中间小”的基本原则，减少中间颗粒，增加细颗粒，并适当地增大粗颗粒尺寸，可以得到较高的致密度。

从烧结情况来看，细粉含量越少，制品越不易烧结，甚至有膨胀现象。细粉数量增多有利于坯体烧结和提高制品密度，并能使制品烧成时发生的二次莫来石化反应调整到细粉中进行，减少在粗颗粒周围进行反应而引起坯体膨胀和松散。由于细粉的强烈烧结作用所产生的烧成收缩，可以减弱或抵消由于二次莫来石化反应所引起的膨胀所带来的不良影响。泥料细粉含量一般为 45%～50%左右。

生产经验表明，适当增大配料中熟料粗颗粒的尺寸和数量可提高泥料的密度，有利于成形。烧成后的制品的气孔率降低，提高了荷重软化温度、热振稳定性和制品的结构强度。这是由于粗颗粒的表面积减少，减弱了在其周围的二次莫来石化反应，有利于坯体的烧结。但是在增大颗粒尺寸时，必须注意到下列因素：大颗粒易出现颗粒偏析现象，颗粒越大，偏析越严重；对于存在着氧化铝不均匀分布的熟料粗颗粒，这些粗颗粒周围易于出现二次莫来石化反应，造成大颗粒周围的网裂。

表 8.3-30　熟料粒度对砖坯和制品性能的影响

编号		1	2	3	4	5	附注
粒度	2.4～0.42 mm	40	40	40	40	50	配料系纯熟料。纸浆废液加入量为 2%（干）成形水分 5%，试样规格 $\phi F \times H = \phi 40$ mm × 40 mm，成形压力为 78.45 MPa，烧成设备是倒焰窑，在 1 480℃ 保温 40 h。
	0.42～0.09 mm	40	30	20	10	0	
	<0.09 mm	20	30	40	50	50	
湿坯密度/g·cm⁻³		2.34	2.40	2.46	2.47	2.50	
烧成指标	体积密度/g·cm⁻³	2.28	2.40	2.44	2.46	2.46	
	显气孔率/%	30.00	27.20	25.37	25.03	25.00	
	常温耐压强度/MPa	36.18	49.43	68.55	81.98	67.47	

配料中的中间颗粒既无粗颗粒的骨架作用，也不具有细粉的烧结作用。在生产中，根据生产的具体条件中间颗粒的加入量通常限制在最低数量。一般来说，减少中间颗粒的加入量，可以改善泥料的堆积密度，提高制品的体积密度、改善制品的热稳定性能。但是，如果全部取消中间颗粒、在粗颗粒尺寸较大的条件下，制品烧后易产生龟裂，且外观表面质量不好。一般来说，中间颗粒的加入量以 10%～20% 为宜，见表 8.3-30。

部分熟料和结合黏土共同细磨，是高铝砖生产中的一项重要工艺措施，对提高制品质量，控制二次莫来石化反应在基质中均匀进行，消除或减弱在粗颗粒表面的二次莫来石化效应的影响，其效果是很显著的。共同细粉碎增加了刚玉晶格的活性，并使黏土在细粉中的分散度提高，能均匀地与熟料紧密接触，因而可使二次莫来石化反应在细粉中均匀进行，相应地减少了在粗颗粒表面出现大量二次莫来石化。

为了有效地控制二次莫来石化反应在细粉中进行，共同混合细磨时熟料和黏土的配比要适宜，使混合料中的游离 Al_2O_3 与游离 SiO_2 全部作用，避免有剩余的 SiO_2 再与粗颗粒中的刚玉反应产生膨胀。因而要使混合料中的 Al_2O_3/SiO_2 质量比应略大于 2.55，并可用下式计算熟料细粉和结合黏土的加入量。

$$\frac{\text{熟料的游离 } Al_2O_3 \times \text{含量熟料粉加入量}}{\text{黏土的游离 } SiO_2 \times \text{含量黏土的加入量}} \geqslant 2.55$$

(5) 高铝制品的烧成

用矾土熟料和黏土为原料生产高铝制品，在烧成时的物理化学变化主要有：结合黏土的脱水分解并莫来石化的过程；继续进行熟料中未完成的二次莫来石化反应；黏土莫来石化后剩余的氧化硅与矾土熟料中刚玉作用形成二次莫来石；在高温液相作用下，坯体烧结，同时促进刚玉、莫来石的重结晶作用。

制品的烧成制度是在上述这些基本反应的基础上，并考虑到烧成窑炉的特性等工艺因素加以合理的确定。用特级及Ⅰ级矾土熟料制砖，由于原料的组织结构均匀致密，杂质 Fe_2O_3、TiO_2 含量较高，因此使坯体容易烧结，但烧成温度的范围较窄，对温度的敏感性较强，容易引起制品过烧或欠烧。采用Ⅱ级矾土熟料制砖时，烧成过程中产生二次莫来石化所造成的膨胀效应，坯体难以烧结，其烧成温度偏高。至于Ⅲ级矾土熟料，由于组织致密，成分均匀，烧成温度较低，故胚体容易烧结。

一般说来，适当提高烧成温度有利于制品性能的提高，但烧成温度过高时，容易产生尺寸公差及扭曲变形，尤其是对Ⅰ、Ⅲ等高铝制品的烧成更为明显。在生产中，由于受到窑炉特性和燃料质量等的限制，常采用较低的烧成温度，并适当延长保温时间，以使得制品良好烧结。

高铝砖的烧成制度大致如下所述。

装窑时不能码垛过高，且多采用平码。码垛高度一般为 650～1 000 mm，最好不超过 1 000 mm。用倒焰窑烧成时，需用硅砖搭架。这是由于制品的烧成温度接近于其高温荷重软化温度（开始变形温度），降低装窑高度以避免制品变形产生废品。

对于Ⅰ、Ⅱ等高铝砖用倒烟窑烧成时，一般烧成温度为 1 430～1 450℃，保温 40 h 左右。Ⅲ等高铝砖一般烧成温度 1 390～1 400℃，保温 24～32 h。用隧道窑烧制Ⅰ、Ⅱ等高铝砖时，烧成温度通常为 1 550～1 560℃。

升温速度随砖坯所用原料和制品的形状不同而有所不同。一般在 600℃下的低温阶段，升温速度应稍缓慢；特别是厚度大、形状复杂、残余水分高的砖坯，在低温阶段应严格控制升温速度，以免残余水分排出过快而产生裂纹。在 600～1 200℃时升温速度可以稍快；1 200℃以后亦应控制升温速度。典型的升温曲线如图 8.3-15 所示。

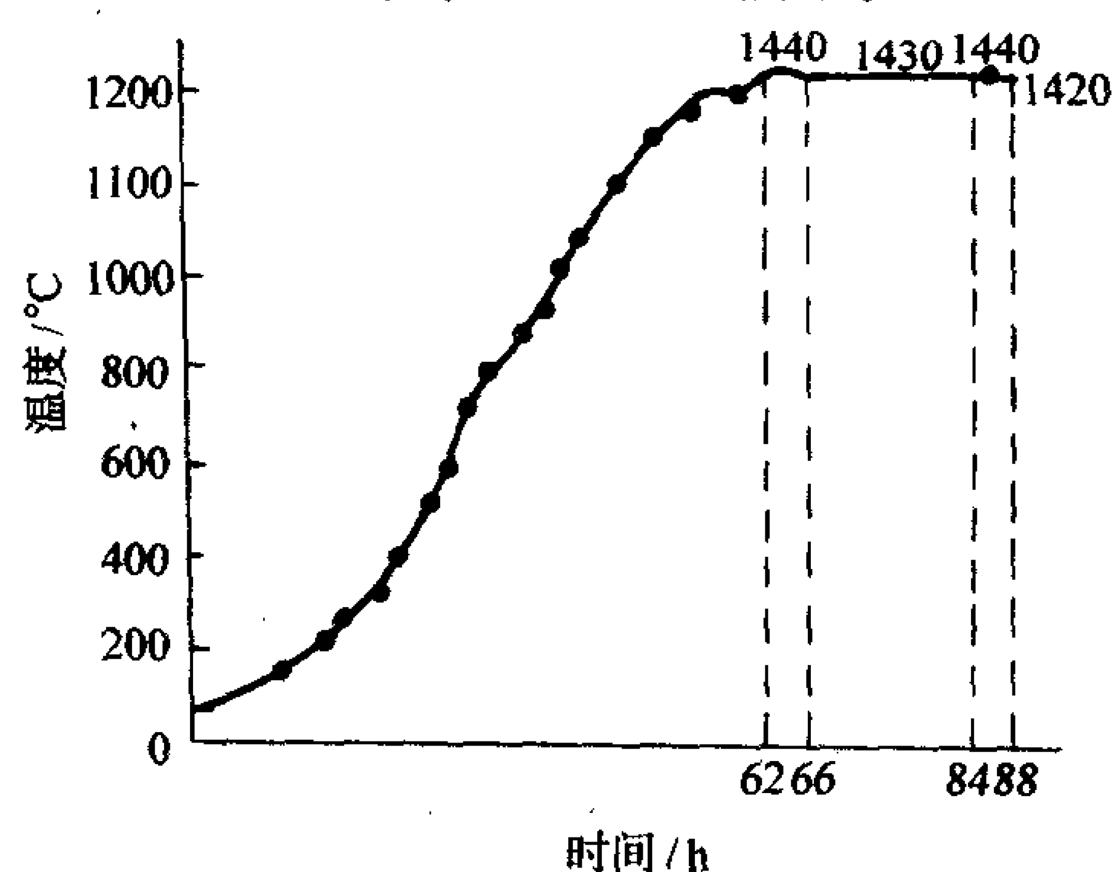


图 8.3-15　典型的高铝砖烧成曲线

为了保证制品外形尺寸的准确、在制品冷却时，亦应适当控制降温速度。一般来说，Ⅲ等高铝砖可较快冷却，其次为Ⅰ、Ⅱ等高铝砖，特异型和特大型制品更应严格控制冷却速度，以免制品产生变形、裂纹等缺陷。

黑心是高铝砖生产中容易出现的一种现象。这种砖的特征是砖的剖面颜色逐渐发生变化、由表面的黄白色向内部的灰黑色过度。黑心产生的原因是高铝砖中存在的杂质氧化物 Fe_2O_3、TiO_2 在还原气氛条件下引起的铁、钛离子价态变化造成的。如果将这种黑心砖在氧化气氛下重新燃烧黑心部分可以重新烧白。为消除制品黑心，在制品烧成时，应尽量避免还原气氛，以弱氧化火焰为宜。

3.3.2 高铝制品的性质

高铝制品的重要工作性质之一是其在高温下的结构强度，这一特性通常用荷重软化变形温度来评定。近年来也测定其高温蠕变性来反映其高温结构强度。试验结果表明，荷重软化温度随 Al_2O_3 含量的增加而提高，如图 8.3-16 所示。

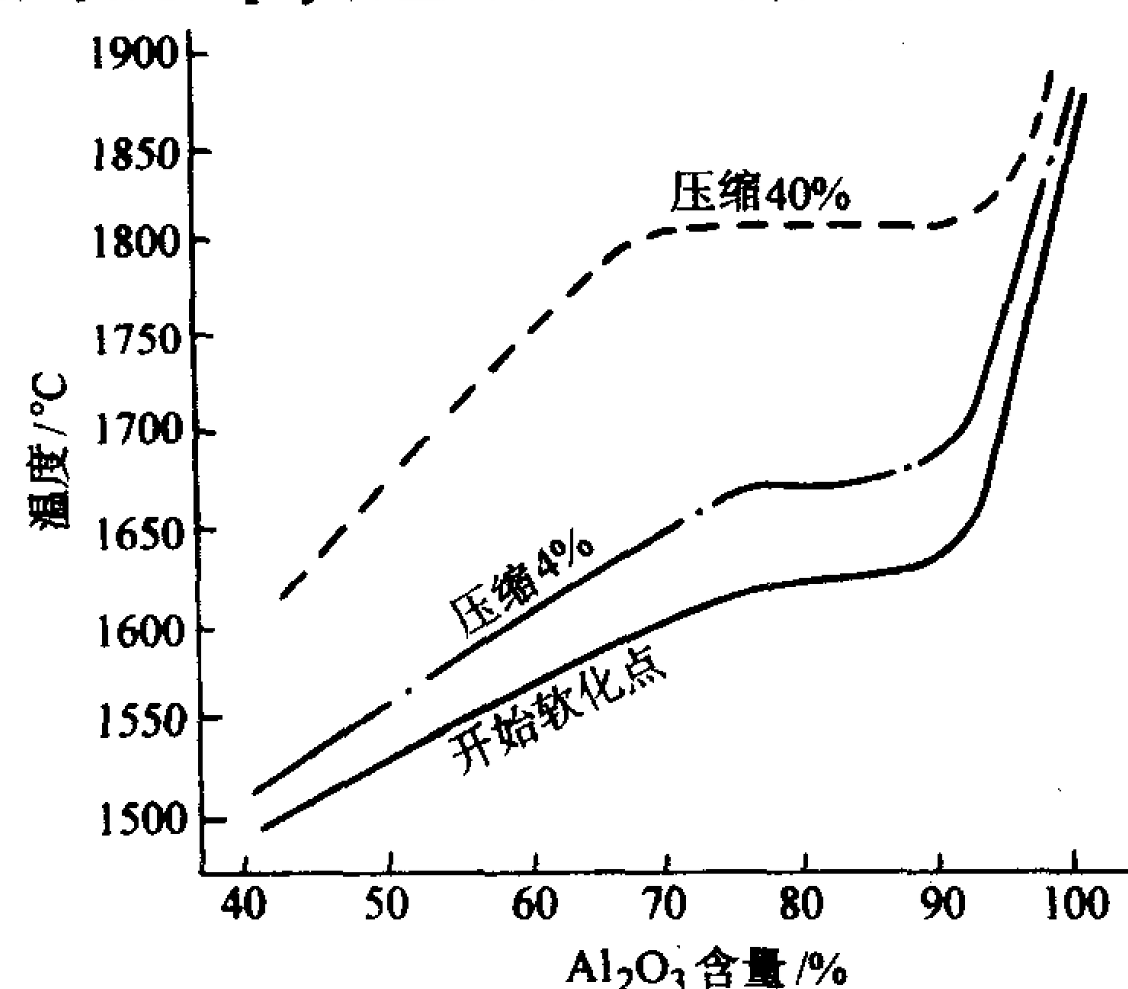


图 8.3-16 高铝砖中 Al_2O_3 含量和荷重软化温度关系

Al_2O_3 含量在 70% 以下的制品荷重软化温度取决于莫来石晶相和液相间的数量比例，随着莫来石的数量增加而提高。液相的数量和性质对荷重软化温度有明显的影响。因此，降低原料中杂质含量，有利于改善荷重软化温度及其高温蠕变性。

表 8.3-31 Ⅰ、Ⅱ等矾土煅烧后的玻璃相组成

名 称	煅烧温度/℃	玻璃成分/%			
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2
Ⅰ级矾土	1 500	24.95	45.16	9.35	19.52
Ⅱ级矾土	1 500	44.82	46.15	2.50	3.20

对于 Al_2O_3 含量为 70% ~ 90% 间的莫来石-刚玉系制品，随 Al_2O_3 含量增多，荷重软化温度的提高并不显著。这是由于高温下莫来石晶体的部分软化，以及与莫来石晶体发生作用的熔剂杂质数量稍有增加，特别是 TiO_2、Fe_2O_3 成分随原料中 Al_2O_3 含量增加而稍有增加，改变了高温液相的数量和性质，如表 8.3-31 所示。

由于玻璃相中 TiO_2、Fe_2O_3 成分的大量增加，使玻璃相的数量增多，黏度下降。这就是其荷重软化温度及高温蠕变性提高不大的原因所在。虽然刚玉的数量随从 Al_2O_3 含量的提高而有所增加，但没有形成骨架，为玻璃相所隔开，因而并不能由于刚玉数量的增加而改善其高温结构强度。只有当制品过渡到几乎完全由刚玉组成，即制品中 Al_2O_3 含量达 95% 以上时，此时制品中的晶相主要是刚玉，晶粒间的直接结合率明显提高，液相只是存在于晶粒间的孔隙中，其荷重软化温度才显著提高，即高温结构强度才有明显地增强。

由此可知，提高原料纯度，改变基质的化学-矿物组成，减少玻璃相数量，调整玻璃相成分，是提高制品的高温结构强度、高温体积稳定性及抗渣性的关键。对Ⅰ、Ⅱ等高铝制品来说，主要是尽量减少玻璃相的数量。对Ⅰ等高铝砖则在减少玻璃相的同时应改变玻璃相组成，提高其黏度。

原料中的碱金属或碱金属氧化物，在高温下与莫来石反应，使莫来石分解为刚玉和玻璃相，增加了玻璃相数量并降低了其黏度，故为极有害的熔剂。TiO_2、Fe_2O_3 如单独存在时影响小些，若并存时，起亟为有害的作用，因为在较低温度下（1 200 ~ 1 300℃）就能形成多元系的共熔液相。

高铝制品的热振稳定性比黏土砖差，这与制品中的矿物组成密切相关。Ⅰ、Ⅱ等高铝砖比Ⅲ等高铝砖更差些。提高制品的热振稳定性是当前生产中要解决的一个重要课题。在生产中通常采取调整泥料的颗粒组成，以改善制品的颗粒结构特征，来改善其热振稳定性。近年来，在高铝制品的泥料中加入一定数量的合成堇青石（$2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$），来制造高热振稳定性的高铝制品，取得了明显的效果。

高铝制品的抗渣性随制品中 Al_2O_3 含量增多和液相量的减少而有所提高。因此，尽可能纯化原料，提高制品中的莫来石和刚玉含量是有必要的。在生产工艺中，适当降低临界颗粒尺寸，采用细颗粒配料，高压成型和高温烧成，以提高制品的致密程度，降低气孔率，是提高抗渣性能的必要措施。

实践表明，高铝制品的高温性能与制品的微观结构有着密切的关系。其基质部分的耐高温性能远较颗粒部分低，在使用时熔渣首先熔蚀基质部分。因此可以采用改善调整制品的基质成分和结构来提高制品的高温使用性能。例如使用莫来石基质，来减少基质中玻璃相数量来提高制品的抗渣性，同时也提高了其高温结构强度。

3.3.3 高铝质耐火制品的发展

我国具有丰富的高铝原料资源，为了充分利用这一资源，近年来许多耐火材料科研院所和生产企业在开发高铝质耐火制品新品种，改善和提高耐火制品的质量和性能方面做了大量的工作。

在高铝矾土、莫来石或刚玉等高铝物料中，经常通过添加其他矿物或调节化学组成来改善高铝制品的性能。如加入硅线石、红柱石、蓝晶石（也称“三石”）或锆英石、石英等，或添加这几种矿物的复合物，以此改善高铝质耐火制品的显微结构，来提高制品的高温性能。像高炉用硅线石砖、红柱石砖、蓝晶石砖、热风炉用低蠕变高铝砖、高荷软高铝砖、高热振高铝砖以及水泥窑和电炉顶用优质磷酸盐结合高铝不烧砖等就属于此种类型。

另一方面，采用人工合成原料的方式来提高制品中莫来石或刚玉高温晶相的含量，降低制品中的杂质含量来提高制品的品质，像莫来石砖、莫来石-刚玉砖和刚玉-莫来石砖等。

3.4 硅线石质耐火制品

硅线石质耐火材料就其化学组成而言可概括称为高铝质耐火制品。这类制品并非都是用天然硅线石族原料（蓝晶石族原料或“三石”矿物原料）为主要原料生产的制品，大多是在制品生产过程中加入部分硅线石族矿物原料。根据所用原料的不同，可称之为硅线石砖、红柱石砖或蓝晶石砖。

通过加入天然硅线石族原料，调整了制品内生成晶相的性质、种类、数量、尺寸以及几何分布状态，控制制品形成合理的显微结构，大大提高了制品的性能，特别是高温性能。由于这类制品具有高的荷重软化温度，低的蠕变性能，良好的热震稳定性、耐磨性和抗渣性等特点，因此这类制品近年来得以迅速发展，并且在钢铁、化工、玻璃、陶瓷等工业部门的工业窑炉中得到越来越广泛的应用。

3.4.1 生产工艺概述

制砖工艺与高铝砖的生产工艺基本相同。

耐火材料生产使用的原料，是硅线石族原矿石经过精选，去除杂质矿物后的精料。对于硅线石和红柱石精矿料，由于它们在加热过程中的膨胀小而可以直接作为制砖原料使用。对于蓝晶石，过去认为由于其煅烧后体积膨胀大，易使砖坯疏松，并伴有大量裂纹，故而不宜直接用来制砖。不过，目前有些研究表明，通过对其粒度的调整，有效地控制并利用蓝晶石相变产生的体积效应，也可直接作为制砖原料使用制造蓝晶石砖。

天然硅线石族精料通常为颗粒状或粉状料。在制砖时，可以以粉料的形式加入到基质组分中，或根据具体情况还加入部分中间颗粒料，与其他高铝原料如矾土熟料或人工原料等一起合成制砖料。引入天然硅线石族精料的目的是利用未反应平衡机理，通过反应烧结使材料继续维持稳定的体积效应，这样制品可以获得良好的高温性能，特别是抗蠕变性能。利用这一原理，采用石英颗粒和氧化铝，合理设计其组成，通过控制基质与骨料间的不平衡反应也可达到这一目的。

硅线石类精料的纯度、加入量和粒度对制品性能影响很大。表 8.3-32 示出了制品中加入不同含量的硅线石时，其性能的变化。

表 8.3-32 添加硅线石精矿对制品性能的影响

硅线石加入量/%	制品中 Al_2O_3 含量/%	体积密度/$g \cdot cm^{-3}$	耐压强度/MPa	线变化率（1 500℃，3 h）/%	荷软点/℃
35	64.5	2.47		0.14	>1 700
30	65.5	2.54	81	0.06	—
25	66.4	2.55	78	0.06	>1 700
20	67.2	2.53	70	0.03	—
15	68.0	2.52	69	0.03	>1 680

近年来，硅线石质、红柱石质低蠕变砖越来越为人们所重视。以高铝矾土为主要原料，通过加入红柱石对制品蠕变率及荷重软化温度的影响见表 8.3-33。

在制品中加入“三石”矿物时，考虑到“三石”矿物在高温下的相变并伴随产生体积效应，应通过调整其粒度来控制。由于三种矿物的分解温度不同，即开始出现相变膨胀的温度不同，最终膨胀值大小的不同，在制品生产中对其粒度的要求亦不同。当然，对粒度的要求还要考虑制品所用原料的纯度，配比及其它工艺工序。在实际生产中，加入硅线石时，一般粒度小于 0.5 mm。由于红柱石膨胀量小，加入红柱石的粒度可适当放宽。一般加入小于 2 mm 的颗粒料或小颗粒及细粉。对于蓝晶石而言，由于其膨胀值大，加入的粒度大小对制品外形尺寸的稳定性和制品强度影响很大。蓝晶石的粒度与制品的线变化成正比关系，而与制品的耐压强度成反比。在生产中加入的蓝晶石粒度应根据制品尺寸变化及强度大小，一般选择的粒度为 0.147～0.074 mm。此外，生产实践表明，同时添加使用“三石”矿物中具有不同的粒度范围的两种矿物来制砖时，效果会更好。

表 8.3-33 添加红柱石低蠕变砖的性能

红柱石量/%	制品中 Al_2O_3/%	荷重软化开始点/℃	蠕变率（50 h）/%
15	80.82	1 600	1 400℃，≤0.8
20	78.04	1 630	1 400℃，≤0.8
25	77.67	1 700	1 450℃，≤0.6
30	76.77	>1 700	1 450℃，≤0.6
35	74.67	>1 700	1 500℃，≤0.8

确定制品的烧成温度时，要兼顾加入的硅线石类矿物的莫来石化转变的各温度范围，借助其受热时的体积效应，按不同温度的接替递补方式保持制品近似的恒定体积。实际生产中，一般制品的烧成温度为 1 350～1 500℃。

3.4.2 制品的性能

硅线石质耐火制品具有优良的高温性能，尤其是荷重软化温度高，蠕变率低。

表 8.3-34 热风炉用低蠕变砖的技术指标要求

项目	H21	H22	H23	H24	H25	H26	H27	N41
耐火度/℃	≥1 850	≥1 850	≥1 850	≥1 825	≥1 790	≥1 790	≥1 770	≥1 750
体积密度/$g \cdot cm^{-3}$	≥2.60（≥2.55）	≥2.70（≥2.65）	≥2.45（≥2.40）	≥2.40（≥2.35）	≥2.34（≥2.30）	≥2.30（≥2.25）	≥2.20（≥2.15）	≥2.15（≥2.10）
显气孔率/%	≤21（≤24）	≤22（≤24）	≤19（≤22）	≤23（≤24）	≤24（≤25）	≤24（≤25）	≤24（≤25）	≤24（≤25）
耐压强度/MPa	≥49（≥39.2）	≥49（≥39.2）	≥49（≥39.2）	≥45（≥39.2）	≥29.4（≥24.5）	≥ 29.4（≥24.5）	≥29.4（≥24.5）	≥29.4（≥24.5）
蠕变率(0.2 MPa,50 h)/%	1 550℃ ≤1.0	1 500℃ ≤1.0	1 450℃ ≤1.0	1 400℃ ≤1.0	1 350℃ ≤1.0	1 300℃ ≤1.0	1 270℃ ≤1.0	1 250℃ ≤1.0
Al_2O_3/%	≥75	≥80	≥65	≥65	≥65	≥60	≥50	

注：括号内为手工制品指标。

由于耐火材料的高温蠕变性近年来得以重视，这对于增强高炉、热风炉用砖的高温体积稳定性，提高热风炉风温具有重要作用。因为随着高炉的大型化，热风炉风温的提高，传统使用的黏土砖、高铝砖已不能适应，出现格子砖、炉墙变形下沉和开裂等问题。为此，对于大中型高炉热风炉用耐火制品，耐火材料的抗蠕变指标就显得极其重要。日本要求的热风炉用低蠕变砖的技术指标见表 8.3-34。

近年来，我国大专院校、科研单位和生产企业联合研制，以高铝矾土原料为基础，通过添加“三石”矿物开发出了低蠕变制品，以及高荷软温度及高热震稳定性的高铝质耐火材料制品。表 8.3-35 示出我国部分厂家生产的制品性能指标。

表 8.3-35 硅线石质耐火制品的理化指标

制 品	Al_2O_3/%	显气孔率/%	体积密度/$g \cdot cm^{-3}$	耐压强度/MPa	热震稳定性/次	荷软点 $T_{0.6}$/℃	蠕变率（50 h）/%
硅线石质 A	65.41	15	2.88	100	>30	1 700	1 450℃，-0.144
硅线石质 B	61.28	13	2.58	99	>30	1 610	—
硅线石质 C	75	18	2.81	90	>30	>1700	1500℃，<0.6
红柱石质 A	71.89	17	2.59	67	22	>1 700	1 500℃，-0.52
红柱石质 B	65.15	19	2.48	92	20	1 650	1 400℃，-0.53
红柱石质 C	55.36	14	2.48	110	>26	1 560	1 300℃，<0.7
蓝晶石质 A	75.56	18	—	134	—	1 610	1 400℃，-0.67
蓝晶石质 B	56.96	17	—	71	—	1 560	1 300℃，-0.82

3.5 莫来石质耐火制品

莫来石质耐火制品是以人工合成莫来石为主要原料制成的以莫来石为主晶相的耐火材料。这类制品的 Al_2O_3 含量为 48%～90%。当制品中的 Al_2O_3 含量低于莫来石理论组成时，还含有少量玻璃相和方石英。当制品中的 Al_2O_3 含量高于莫来石理论组成时，还含有刚玉相存在。因此，根据制品中晶相组成及其含量的多少也可划分为：低莫来石质、莫来石质、莫来石-刚玉质和刚玉-莫来石质耐火制品。

莫来石质制品生产方法主要有两种类型：烧结法合成莫来石制品和熔铸法合成莫来石制品。后者为熔铸制品在此不作叙述。

3.5.1 烧结莫来石制品的生产工艺

烧结莫来石制品的生产工艺与高铝制品的生产工艺相同。它主要以合成莫来石熟料为颗粒料；而细粉有时也使用合成的莫来石熟料，或者采用由白刚玉、石英粉以及纯净黏土等配制而成的与莫来石组成相当的混合粉料。将颗粒料和细粉按比例配合，常用配比为：颗粒料 45%～55%，细粉（<0.088 mm）55%～45%。均匀混合后，高压成形。烧成温度为 1 550～1 600℃。当采用电熔合成莫来石时熟料为颗粒料时，其烧成温度要大于 1 700℃，其中原料的纯度、原料的细度和煅烧温度是影响制品生成的极其重要的工艺因素。

3.5.2 制品的性能

莫来石质耐火制品的性质主要由莫来石的性质决定。它的耐火度高，荷重软化温度高、高温蠕变率低，优异的抗热振性能、耐渣侵蚀性能，高剪切模量等。莫来石质耐火制品的用途较广，主要用于高温热风炉、大型高炉炉缸和炉底、炼钢电炉炉顶、陶瓷工业窑炉炉衬、窑具、以及玻璃窑炉水泥窑内衬等。

表 8.3-36 烧结莫来石砖的理化指标

项目	指标
Al_2O_3/%	≥70
耐火度/℃	≥1 850
0.2 MPa 荷重软化温度 T_2/℃	≥1 700
显气孔率/%	≤23
体积密度/$g \cdot cm^{-3}$	≥2.55

用烧结合成莫来石为原料生产的烧结莫来石砖具有良好的耐侵蚀和抗冲刷性能，在一定范围内取得了满意的应用效果。我国某耐火厂生产的牌号为 MZ-70 的烧结莫来石砖的理化指标见表 8.3-36。

用电熔莫来石为原理，用烧结法生产的电熔莫来石砖主要用于玻璃窑。这种砖的机械强度和荷重变形温度较高，密度大，气孔率小，结晶相含量多，在热膨胀曲线上不存在异常现象。但是，在高温下当这类物质与大量碱类物质接触时，莫来石不稳定，容易分解，这在一定程度上降低了这类耐火材料的稳定性。另外，由不同纯度电熔莫来石原料生产的电熔莫来石砖的最终性能也会各不相同；即使是同一化学纯度的（例如高纯品）电熔莫来石，由于其电熔工艺不同，所得制品也性能各异。

我国某耐火材料厂生产的电熔莫来石砖的理化性能见表 8.3-37。

表 8.3-37 电熔莫来石砖的理化性能

项 目		指 标
Al_2O_3/%		72～74
SiO_2/%		24～26
Fe_2O_3/%		0.8
（$Fe_2O_3+CaO+MgO+TiO_2+R_2O$）/%		2.1
显气孔率/%		17
体积密度/$g \cdot cm^{-3}$		2.58
常温耐压强度/MPa		39.2
0.2 MPa 荷重软化温度/℃	T_1≥	1 620
	T_2≥	1 660
重烧线变化（1 600℃，2 h）/%		0

一般来说，烧结莫来石制品的高温抗折强度要远远高于电熔莫来石制品，这是由于前者的结构中一些小的，但是发育很好的晶体网络交错存在所致。后者由于有较大的晶体，其体积稳定性好，有优良的抗蠕变性。而且，电熔莫来石砖要比相同成分的烧结莫来石砖具有好的抗侵蚀能力。这是因为高温下在受到碱物质侵蚀时，莫来石会生成刚玉和霞玉质液相，霞玉质液相黏度低，很容易流失，造成砖体破坏。由于烧结莫来石气孔率相对较高，上述反应可以在砖体内部进行，破坏力要大很多；而电熔莫来石砖由于其致密度高，上述反应只能在砖表面进行，破坏力要相对弱一些。

莫来石砖在 1 450℃以上时不宜与碱性物质接触，否则莫来石就会分解。在 1 370℃以上的还原气氛下，莫来石也将分解，部分 SiO_2 变为气态的 SiO 离开砖体。当温度高于 1 650℃时，即使不是还原气氛而在较低的氧分压下，莫来石也会分解。由此可知，燃烧温度直接影响莫来石砖的烧成。

国内外莫来石砖的理化性能和用途见表 8.3-38 和表 8.3-39。

表 8.3-38　莫来石砖的理化性能

项　目	用烧结料制的莫来石砖		用电熔料制的莫来石砖
	用于热风炉	用于玻璃熔窑	用于热风炉
Al_2O_3/%	82	65	73
耐火度/℃	1 850	1 825	—
显气孔率/%	18～21	18	14～16
体积密度/g·cm^{-3}	2.68～2.74	2.5	2.7
常温耐压强度/MPa	79～105	70	160
蠕变率（1 550℃，50 h）/%	0.1	—	0.16
荷重软化温度（$T_{0.6}$）/℃	—	1 650	—

表 8.3-39　国外莫来石砖的理化性能

材　质	烧结合成莫来石砖					电熔合成莫来石砖			
	德国	日　本				俄罗斯	日　本		
密度/g·cm^{-3}	>2.68	2.45	>2.4	>2.5	2.3	3.1	2.96	2.56～2.66	3.14
显气孔率/%	<22	12.1	<22	<20	31	—	—	12～16	1.5
耐压强度/MPa	49	110	>98	>98	31.4	196～215.7	353	210～250	339
荷重软化温度/℃	>1 650	1 550	>1 600	>1 700	>1 700	>1 700	>1 700	>1 700	>1 700
Al_2O_3/%	72	61.4	>80	70	74	66.05	76.63	75.1	74.4
SiO_2/%	—	36.2	—	25	25	24.8	20.01	20.9	23.3
Fe_2O_3/%	>1.7	1.4	—	—	—	3.35	1.06	—	1.2
用　途	高炉炉墙	高炉炉墙	滑动水口	滑板	多孔塞砖	—	加热炉炉底	热风炉	高炉炉墙

编写：王玺堂（武汉科技大学）

第4章　碱性耐火材料制品

碱性耐火材料制品一般指以氧化镁或氧化镁和氧化铬、氧化钙与氧化铝之一为主要成分组成的耐火材料制品。有镁质、镁钙质、镁铬质、镁铝质及铬镁质、镁橄榄石质，白云石质和石灰质等耐火材料。其中镁质、白云石质、镁钙质和石灰质属强碱性，镁铬质，镁橄榄石质和镁铝质属弱碱性。这类耐火材料的耐火度都较高，抵抗碱性渣的能力强。主要用于冶金炼钢炉和有色金属冶炼炉，在水泥等工业也经常使用这类耐火材料。

1　概述

1.1　碱性耐火材料发展历史和特性

碱性耐火材料在整个19世纪用得不多，最早使用镁砖的历史可追溯到1868年。随着奥地利Veitsch矿的发现和开采，1880年后镁砖的应用迅速增加。1900年左右，镁砖已用于转炉、平炉、混铁炉和水泥窑，它们解决了冶金的迫切问题，其应用继续增长至1930年。1930年初期，镁铬制品在北美、法国和英国差不多同时首次出现于商业市场，最早的专利出现于1915年的英国，这一专利因受第一次世界大战的影响没有及时投入生产。

不烧碱性砖的应用始于美国，1920年在平炉使用，到1935年烧成与化学结合的镁铬耐火材料的生产已稳固得到建立，并以铬镁砖为主，这种砖之所以得到推广使用，是因为它们的性能比单纯的镁砖或铬砖优越。这种砖在高温下体积比较稳定，热稳定性较好，它们的化学性质是碱性，因而能抵抗碱性平炉渣的侵蚀，并可与平炉顶的硅砖直接接触。此外，它们的高温强度也优于镁砖或铬砖。

1933年左右，法国、澳大利亚两国首先试用碱性炉顶，获得相当成功的经验，英国在1934年采用了这种碱性炉顶设计，1939年有六个钢厂进行了全碱性平炉试验。前苏联亦在1935年进行了这方面的实验，北美于1941年将碱性砖试用于炉顶，到1944年才进行整座碱性炉顶试验。在整个以上阶段的实际应用过程中，逐步发现了这种材料普遍存在爆胀崩裂（spalling）以及溶剂迁移和烧成膨胀等缺陷。由此化学结合制品得到了充分的重视，出现了各种不同结合剂的化学结合砖专利，结合剂有硫酸盐、硅酸钠、亚硫酸纸浆废液并配合加入少量黏土。同烧成制品一样，化学结合镁铬制品也发现剥落损坏，温度急剧变化是引起这种损坏的主要原因之一。由于存在以上不足，直到20世纪50年代末60年代初开始出现直接结合砖这一概念。在美国，这些新的概念迅速演化成为商品，直接结合的碱性砖在1961年末就已出现于市场。这些砖马上就取得了成功，并几乎在炉子结构中承受应力和炉渣侵蚀严重之处完全取代化学结合砖。

1952年熔铸碱性耐火材料开始得到应用。电弧炉法是熔化耐火氧化物最经济的方法。与化学结合或烧成的耐火材料相比，用熔铸方法制得的耐火材料是最出色的。其晶体分布具有连锁交错的特点，晶粒尺寸近表面处细小，中心处粗大，气孔为孤立状分布，气孔周围材料致密。由于晶体具有连锁交错的特征，同化学结合或烧成的耐火材料比较熔铸砖具有较高的高温强度，更好的力学性能和耐磨性，还有较好的抗渣性，但其热振稳定性较差。

镁钙系耐火材料具有熔点高、储量大、抗碱性渣侵蚀能力强等特点，因此早在18世纪就已应用在冶金行业中。1872年英国试验使用了石灰耐火材料，因CaO易水化而失败。从1878年开始，天然白云石作为一种耐火材料用于酸式转炉的内衬，其目的是从铁水中除去磷。第二次世界大战后，白云石耐火材料开始正式生产，但世界产量极少，一方面是由于游离CaO易与空气中的水发生水化反应，另一方面是因为高温时形成的β-C_2S冷却时转化成γ-C_2S，使体积膨胀10%，导致制品粉化。

20世纪50年代后出现氧气顶吹转炉炼钢法，稳定性白云石耐火材料用于转炉炉衬曾起过积极作用，但产量未有大幅提高，且制品常发生水化和粉化。当时稳定游离CaO的方法，通常是加入SiO_2或Fe_2O_3使游离CaO转化成硅酸盐或铁酸盐，从MgO-CaO-SiO_2三元相图（图8.4-1）中可知，这

图8.4-1　MgO-CaO-SiO_2 三元相

种稳定法须加入大量的 SiO_2 或 Fe_2O_3 才能解决问题。因此，这种方法虽然能起到稳定 CaO 作用，但增加了杂质成分，在高温下产生较多低熔物，降低了材料的高温使用性能。所以，这一时期对研究含游离 CaO 耐火材料曾有一阵热潮，但没有工业开发效果，方案又被搁置下来。进入 20 世纪 60 年代后，碱性转炉炼钢法在全世界范围迅速取代主要的平炉炼钢法，作为炼钢用的镁钙系耐火材料变得十分重要，许多研究者又继续对镁钙系耐火材料进行了研究，并产生了一些积极的成果。

从 20 世纪 80 年代开始，日本开发了 CaO 砖，用于炼钢中，随后研究逐渐增多。随着钢铁冶炼技术的不断进步，钢材质量不断提高，洁净钢、优质钢需求增多。这一阶段各国已普遍采用了连铸炼钢技术，特别是炉外精炼技术，对耐火材料质量要求越来越高，除要求耐火材料能承受各种苛刻的使用条件外，还不能污染钢水，因而镁钙系耐火材料显示出了其他耐火材料无法比拟的优良特性，得到了进一步广泛开发。美国大型盛钢桶内衬开始普遍采用白云石砖取代高铝砖，寿命明显提高。在法国和德国的 BOF（Bassic Oxygen Furnace）炉中，以净化钢液为目的使用大量白云石砖，显著降低了吨钢的成本，提高了钢的质量。由于天然白云石中杂质含量高，MgO、CaO 分布不均，因此逐渐发展成合成镁白云石砂。日本报道了许多将镁钙质耐火材料用于钢包和中间包衬、以及 VOD（Vaccum Oxygen Decarbonization）、AOD（Argon Oxygen Decarburization）炉上的试验结果。国外广泛采用镁白云石砖顶替镁铬砖用于炉外精炼中。我国在含游离 CaO 耐火材料研究方面起步较晚，但发展较快，70 年代由洛阳耐火材料研究院和山东镁矿合作，首先完成了二步法制取镁白云石砂的研究，随后，首钢、山东第二耐火器材厂、天津耐火器材厂等单位相继建成了镁白云石、白云石耐火制品生产线。在原料方面，由过去单一的焦炭竖窑一步煅烧白云石熟料，发展成二步煅烧白云石熟料、人工合成二步煅烧白云石熟料及电熔镁白云石熟料，并采用多种煅烧方法，如烧油竖窑、隧道窑、回转窑等，生产的镁钙砂质量不断提高。在制品方面，由过去单一的沥青结合白云石砖，发展为轻烧油浸白云石砖、沥青结合镁白云石砖、烧成镁白云石砖、不烧镁钙砖、无水树脂结合镁白云石碳砖等。“七五”期间，镁碳砖在我国得到大力开发和推广，取得重要成果，但考虑到我国镁白云石、白云石、镁砂资源分布情况，特别是随着冶炼条件的苛刻，一味追求镁碳砖是不合适的，必须开发镁钙系耐火材料，我国制定出碱性耐火材料镁质、镁钙质并举的总体战略思想。“八五”期间，国家把合成优质镁钙砂和优质镁钙碳系列耐火材料制品研究列为重点科技攻关项目，并取得了一些成果。“九五”期间，重点进行工业化应用研究，适合特殊需要的防水化的高质量合成镁钙砂及镁钙制品已处在研究开发中。我国白云石、镁白云石、镁砂资源相当丰富，纯度高，分布广，几乎每个省都发现有白云石资源，具有开发镁钙系耐火材料得天独厚的优势，如能工业开发出抗水化性优良的镁钙砂及其系列产品，将对生产优质钢材起推进作用，具有显著的经济效益和社会效益，意义深远。

MgO 和 CaO 是构成镁钙系耐火材料的两种主要化学成分，因此它们各自性能的优劣直接影响着镁钙系耐火材料性能的好坏。MgO、CaO 均为 NaCl 型结构，立方晶系，面心立方点阵，Fm3m 空间群。MgO 晶格常数 $a_0 = 0.421\ 1$ nm，密度 3.581 g/cm^3，熔点 2 800℃，耐熔融性优良，但热稳定性差，且易被炉渣浸透，在 1 600℃以上 MgO 与 C 反应 MgO + C ⟶ Mg（g）+ CO，出现失重，这是导致镁碳砖损毁的重要原因之一。CaO 晶格常数 $a_0 = 0.481\ 06$ nm，密度 3.346 g/cm^3，熔点 2 572℃，也是高熔点氧化物，其热膨胀系数小，高温蒸气压低，具有良好的耐结构剥落性和炉渣浸润性，在大于2 100℃，CaO才能与 C 反应。

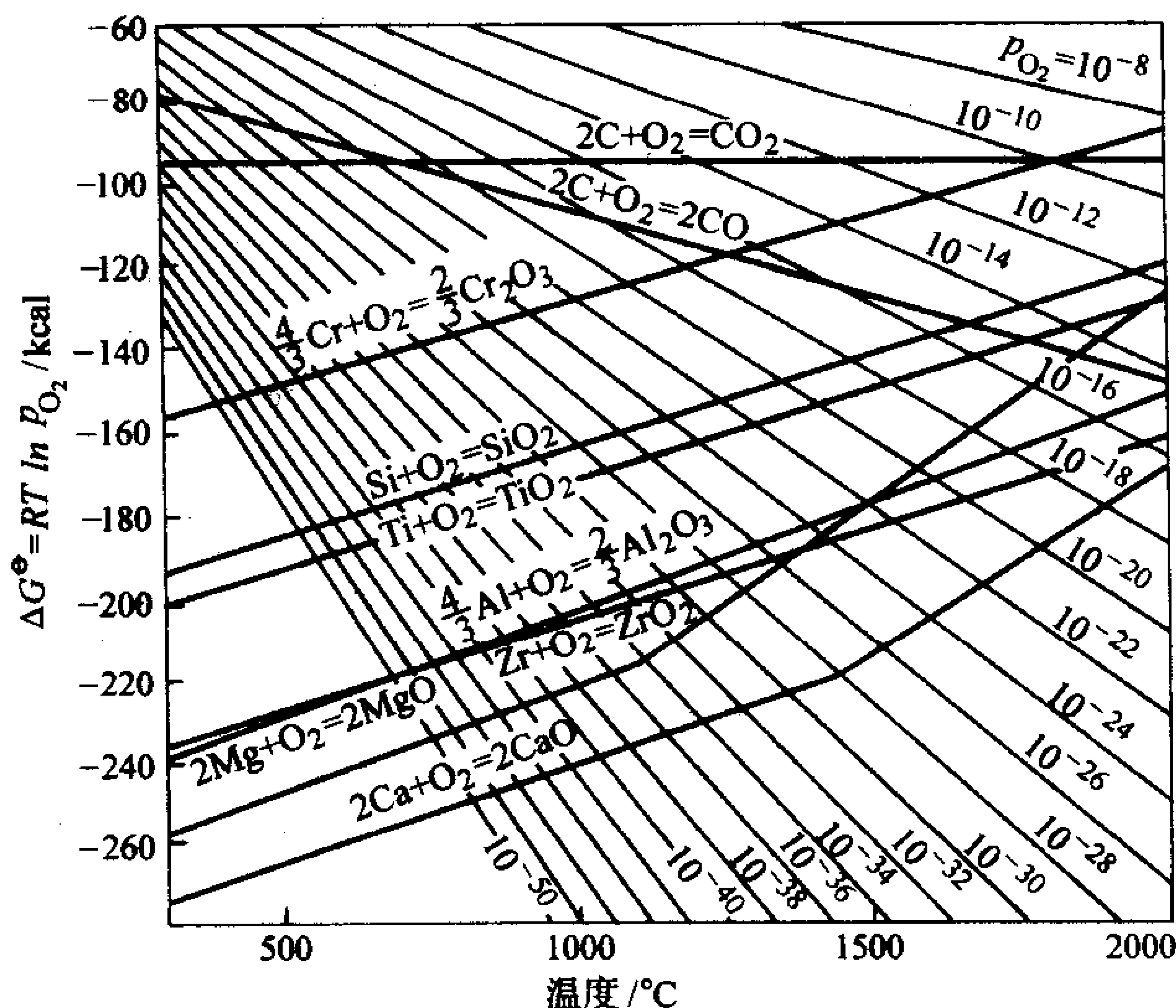


图 8.4-2　Ellingham 图

从图 8.4-2 各种氧化物的 ΔG-T 关系中可知，CaO 的标准生成自由能最低，最稳定。在高的冶炼温度下，镁碳材料已不适用，必须用镁钙系材料。另外，CaO 与炉渣组分反应，可生成高熔点物质 C_2S、C_3S，提高炉渣熔点和黏度，在工作面上形成渣覆盖层，阻止渣液进一步侵蚀，从而改善材料抗渣性。CaO 还具有很强的化学活性，能够除去钢中 Al、S、P 等杂质，对钢液有净化作用。因此，将 MgO、CaO 合在一起，所制成的镁钙系耐火材料不仅继承了 MgO、CaO 各自的优点，而且又弥补了各自的不足，从而使其具有一系列优良特性。

1）耐高温性　主要成分 MgO、CaO 均为高熔点氧化物，如图 8.4-3 所示二者共熔温度也在 2 370℃，这类材料具有良好的耐高温性。

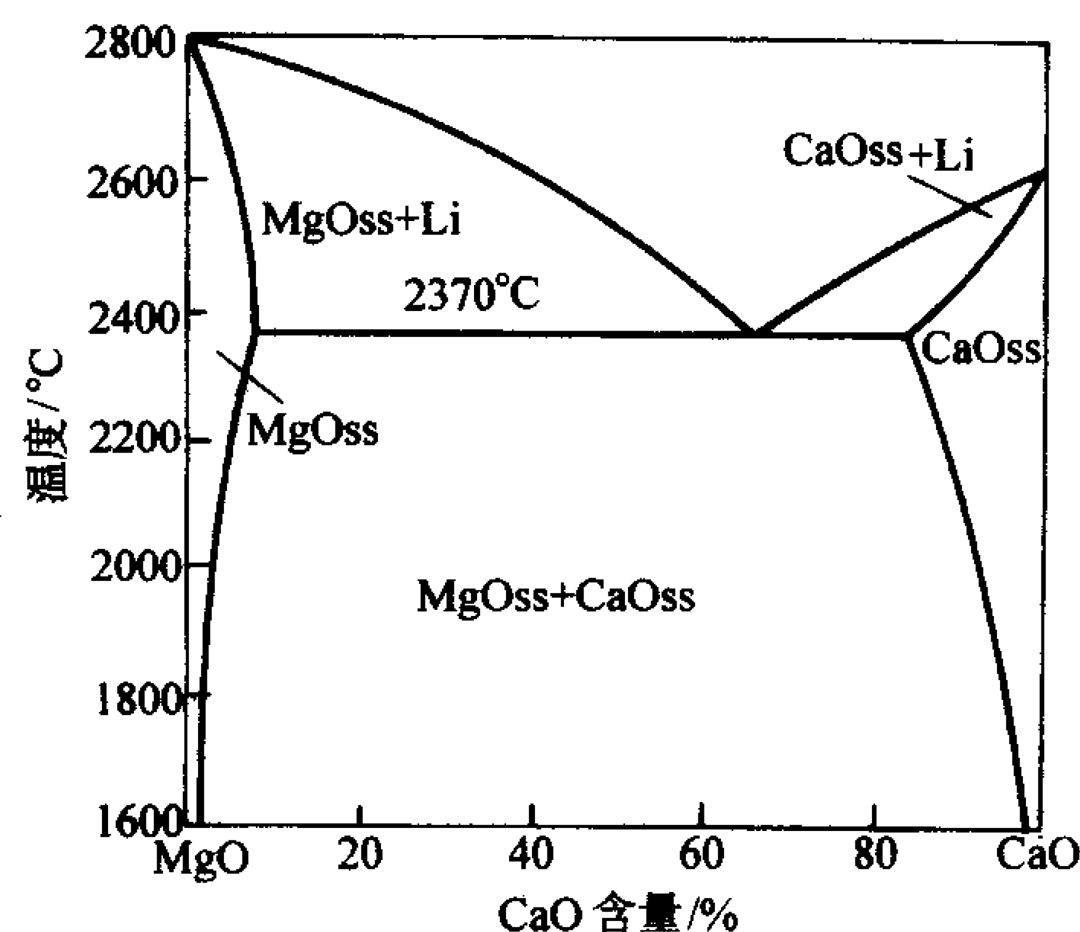


图 8.4-3　MgO-CaO 系相图

2）抗渣性　镁钙系耐火材料具有良好的抗渣性，特别是随着渣碱度的提高，炉渣侵蚀量迅速下降。侵入砖中的炉渣与砖中 CaO 反应生成 C_2S、C_3S，使炉渣黏度变高，润湿角增大，从而限制了炉渣向砖内部渗透，不致形成厚的胶质层。对于低碱度炉渣，镁钙砂中的 CaO 先行溶解，使渣高碱度化，高黏度化而更难溶解。

3）抗热震性　镁钙系耐火材料含有较多游离 CaO，在高温下，蠕变大，塑性好，可以缓冲因温度波动产生的热应力，具有良好的抗热振性，适合于炉外精炼中温度变化剧烈的工作环境。

4）高温真空下的稳定性　高纯镁白云石砖在高温下很稳定，失重速率很小，这一点明显优于镁铬砖，更适合于使用在具有高温真空工作环境的炉外精炼中。

5）净化钢液　镁钙系耐火材料中存在较多游离 CaO，易与钢液中的 S、P 等杂质反应，具有除杂质、净化钢液功能，这是其他耐火材料无法比拟的显著特性，是冶炼洁净钢、特殊钢最佳的耐火材料。

用含 MgO 原料（镁砂）和 Al_2O_3（煅烧氧化铝或铝矾土）合成镁铝尖晶石的研究工作早在 20 世纪 30 年代既已开始。1939 年，以工业 Al_2O_3 和活性 MgO 为原料合成了镁铝尖晶石，并用于制砖。40 年代，人们研究发现，在镁砂中加入 Al_2O_3 能改善其热振稳定性，这实际上是镁铝尖晶石结合的镁砖。当时这种镁砖主要用于水泥窑，但后来除生产白水泥的窑炉之外，它被镁铬质耐火材料所取代。主要原因：一是镁砂制造工艺的发展使镁砂的纯度得以提高，硅酸盐相含量低的镁砂也具有较好的抗剥落性，不需要添加 Al_2O_3 也能生产热振稳定性良好的镁砖；二是国外质量高的铬铁矿资源较为丰富，生产的镁铬质耐火材料具有良好的热振稳定性和抗侵蚀能力。

我国因没有高质量的铬铁矿资源，从 20 世纪 50 年代开始就进行了含镁铝尖晶石镁砖（镁铝砖）的研究，在镁砖的基质中加入氧化铝或特级铝矾土，烧成时在基质中形成镁铝尖晶石。以镁铝砖代替硅砖大大提高了平炉炉顶的寿命和平炉作业率。

尽管与镁铬砖相比，镁铝尖晶石耐火材料具有突出的抗渣性和抗剥落性以及较好的抗蠕变能力，但直到 20 世纪 70 年代，欧洲和美国很少使用尖晶石为原料生产碱性制品。70 年代末，日本首先认识到镁铬砖在水泥回转窑烧成带与水泥熟料中的碱发生反应生成可溶的 K_2CrO_4 和（K，Na）Cr$(SO_4)_2$ 等，对人的健康有害（铬公害）；其次日本还发现在现代水泥分解窑的过渡带和烧成带前端，普通镁铬砖的使用寿命不理想。于是，日本于 1976 年开始在水泥工业中使用尖晶石耐火材料。

高纯烧结尖晶石的生产始于 1980 年前后，它使尖晶石耐火材料的价格比用电熔尖晶石时更低；由于原料较纯，使尖晶石耐火材料的性能也得到提高。不但用于水泥回转窑，在玻璃窑蓄热室、平炉顶及钢包内衬都取得了良好的使用效果，镁铝尖晶石的消耗量不断增加。

我国在 80 年代后期也对合成尖晶石进行了大量的研究与试生产，特别是针对我国具有丰富的高质量菱镁矿和铝矾土资源的特点，开发了铝矾土基尖晶石，用于钢包衬砖和浇注料取得了一定的效果。目前我国也正在大力加强对多品种高新尖晶石原料及制品的研究与生产。

1.2 碱性耐火材料制品分类

1）镁质耐火材料　氧化镁含量大于 80% 的碱性耐火材料。

镁质耐火材料的原料一般采用天然菱镁矿或由海水氧化镁制成的烧结镁砂，有时也加入少量其他材料。制品多用烧结法生产。烧成温度随原料纯度而定，一般在 1 500 ~ 1 900℃之间，也可加化学结合剂，制成不烧砖和不定形材料使用。此类碱性耐火材料的矿物组成中，主晶相为方镁石。其所含硅酸盐矿物组成，随成分中的 CaO/SiO_2 的变化而异，镁质耐火材料的性能也随 CaO/SiO_2 的变化差别很大。含钙镁橄榄石或钙镁硅石者，高温性能差；含高熔点的镁橄榄石或硅酸二钙者，高温性能好。$CaO/SiO_2 \geq 2$ 的制品抗碱性渣侵蚀的能力好，高温强度高，如一般镁砖的荷重软化点在1 500 ~ 1 600℃之间，而以硅酸二钙结合的镁砖则大于 1 800℃。此外，镁质耐火材料的性能受其中所含杂质（特别是 B_2O_3）的影响很大。高纯镁砖的荷重软化点和耐热振性都较一般镁砖为好。纯度和烧成温度较高的镁砖，由于方镁石晶粒直接接触，无硅酸盐包裹，称为直接结合镁砖。镁质耐火材料主要用于平炉、电炉、转炉、混铁炉、有色金属冶炼、水泥回转窑和碱性耐火材料的煅烧窑等，其主要产品有镁砖、直接结合镁砖、化学结合镁砖。

2）镁钙耐火材料　以氧化镁和氧化钙为主要化学组成的碱性耐火材料。

镁钙耐火材料的原料一般采用白云石或镁砂和含 CaO 原料经轻烧、压球、高温煅烧后作为其主要原料。以天然白云石为主要原料制造的耐火材料，其主要化学成分为 40% ~ 60 %CaO 和 30% ~ 42% MgO，其品种主要包含有镁钙砖、烧成油浸的白云石砖、烧成油浸半稳定性的白云石砖、烧成稳定白云石砖、轻烧油浸白云石砖、焦油白云石砖等。这类材料为碱性耐火材料，具有耐碱性渣的性能。但有的制品由于含游离氧化钙，抗水化性较差。大部分用于砌筑或修补炼钢转炉、平炉、电炉的炉衬，有时用作铁水罐、化铁炉或盛钢桶等设备的内衬。

3）镁铬耐火材料　用烧结镁砂和铬矿为原料制成的耐火材料。

这类材料的化学组成一般含有 MgO 55% ~ 80%、$Cr_2O_3 \geq 8\%$（一般为 8% ~ 20%），主要矿物为方镁石和铬尖晶石。硅酸盐相为镁橄榄石和钙镁橄榄石。铬矿中 SiO_2 含量和 Fe/Cr 越低越好。可预烧也可以以矿石直接配料。多在氧化气氛下中于 1 600 ~ 1 800℃下烧成烧结制品，也可用其他化学结合剂（镁盐溶液或水玻璃等）制成不烧制品或不定形耐火材料使用。它对碱性炉渣的抵抗能力很强，抗酸性渣的能力比镁质耐火材料好，热振稳定性好，高温强度高，广泛用于炼钢炉，电炉，转炉以及混铁炉，真空处理装置，水泥回转窑、玻璃窑蓄热室中。

4）镁铝耐火材料　以氧化镁为主要成分并含有部分氧化铝的碱性耐火材料。

一般镁铝制品含 MgO 85%左右，Al_2O_3 5% ~ 15%，以方镁石为主要晶相，镁铝尖晶石为次晶相。其常用的生产方法是以烧结镁砂作颗粒料，加入一定比例配合的生矾土或轻烧矾土或工业氧化铝，经混练、成形和烧成而制得烧结制品，也可采用以上配料加入一定量的微粉和水泥等作结合剂制成不烧制品。由于制品中杂质含量少，基质中分布有熔点较高的镁铝尖晶石，其高温结构强度高，荷重软化温度在 1 580℃以上。抗渣性能优越、耐热振稳定性也较好，主要用于炼钢平炉和电炉的炉顶、有色金属冶炼炉、水泥回转窑和高温隧道窑等。以此为基础的预制件或浇注料正大量应用于盛钢桶内衬。

碱性耐火材料中还包括有镁橄榄石质材料、镁硅砖、铬镁砖、石灰耐火材料等。

2 碱性耐火原料

碱性耐火材料是指以碱性氧化物 MgO 和 CaO 为主要成分的耐火制品，主要品种有镁砖、镁硅砖、镁铝砖、镁铬砖、白云石砖、镁白云石砖和镁橄榄石砖等。从化学特性来看，它们都属于碱性物质，对碱性炉渣的侵蚀抵抗能力强，因此各种碱性炼钢炉一般都采用这类制品。要制备高质量的碱性耐火材料，原料的质量是关键，所以要对碱性耐火原料要进行深加工，以生产优质的碱性耐火原料。

2.1 我国菱镁矿的化学成分、物理性能、分布及储量

菱镁矿是一种几乎完全由 $MgCO_3$ 组成的天然矿石，它的理论组成为：MgO 为 47.82%，CO_2 为 52.18%。天然的菱镁矿是三方晶系或者隐质白色碳酸镁岩。由于其中的杂质不同，颜色可以由白色到浅灰色-暗灰、黄或者灰黄色。晶质

菱镁矿的体积密度为 2.96～3.12 g/cm³，硬度为 3.4～5.0，沿晶面完全解理，具有玻璃的光泽。

我国菱镁矿矿床主要分为：沉积变质型、热液质变型及此两者成矿作用叠加型；按产出地质条件和形成方式又可分为：镁质碳酸盐岩层中的晶质菱镁矿矿床和超基性岩中的隐晶质菱镁矿矿床两种类型，并以前者为主。大型矿床储量占有绝对优势，11 个大型矿床，拥有储量 28 亿吨，占我国总储量的 94.3%。

我国菱镁矿的总储量约占世界总量的 1/4。目前，已累计探明储量 31 亿吨、保有储量 30 亿吨，均居世界第一位。现已探明的 27 个菱镁矿产地主要集中分布于辽宁、山东两省。其中辽宁 12 处产地拥有储量 25.7 亿吨，约占全国总量的 86%；山东产地 4 处，保有储量 2.9 亿吨，约占总量的 10%；其余分布于河北、新疆、甘肃、青海、四川、西藏、及安徽等省（区）。资源的高度集中有利于组建大型企业集团、建立大型生产基地，向专业化、规模化、集约化发展。据预测，我国尚有菱镁矿资源 80 亿吨。我国的菱镁矿根据原冶金工业部颁标准 YB 321—81，适用于耐火材料、烧结熔剂及提炼金属镁用的菱镁矿，可以分为以下的几种等级如表 8.4-1 所示。

表 8.4-1 我国菱镁矿石的分级

级别		特级	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	菱镁石粉
MgO/%	≥	47	46	45	43	41	33
SiO_2/%	≤	0.6	1.2	1.5	6.0	2.0	6
CaO/%	≤	0.6	0.8	1.5	1.5	6.0	4

我国的菱镁矿质量优良，以辽宁、山东、河北、四川、甘肃等地的菱镁矿为例，其化学组成如表 8.4-2 所示。

2.2 镁砂

2.2.1 菱镁矿的选矿与提纯

菱镁矿中的 MgO 含量是提高精矿使用性能的关键。目前，世界上许多国家都致力于提高菱镁矿纯度的研究，根据矿床类型的矿石性质的不同，分别采用手选、热选、浮选、光电选、磁选、重选及化学选等方法。我国对菱镁矿的提纯，主要采用浮选、热选及拣选等方法。

表 8.4-2 晶质菱镁矿石的化学成分

项目 \ 指标		灼减 I.L/%	SiO_2/%	Al_2O_3/%	Fe_2O_3/%	CaO/%	MgO/%	MgO 计算值/%
菱镁矿理值		52.18					47.82	
辽宁省	海城特级	51.13	0.17	0.12	0.37	0.50	47.30	96.79
	海城下房身矿区	50.09	0.26	0.06	0.27	0.45	47.30	
	大桥一级矿 1	49.87	1.90	0.47	0.50	1.14	45.80	91.36
	大石桥一级矿 2	50.00	2.47	0.28	0.40	0.53	46.37	92.05
	青山怀东段 1		0.66			0.73	46.19	
	青山怀东段 2		0.85			2.84	44.27	
	青山怀东段 2		1.09			19.63	31.18	
	营口一级原矿 1	50.97	1.13	0.21	0.33	0.33	47.14	96.15
山东省	掖县西采一级 1	51.11	0.90	0.18	0.55	0.37	47.00	96.13
	掖县西采一级 2	51.24	0.88	0.18	0.55	0.42	46.43	95.22
	掖县西采混级	47.33	4.95	1.39	0.93	0.86	44.08	83.69
	掖县东采混级	48.21	3.87	0.59	0.58	0.75	46.43	95.22
河北	邢台大河		0.30 10.72			3.94 12.60	42.53 31.50	
四川	甘洛岩岱 汗源桂贤		0.24 0.10			4.30 0.80	44.41 46.91	
甘肃	肃北别盖		0.28			4.58	43.81	

1）浮选法　这种方法我国采用得最多，如大石桥、海城、营口及掖县等矿山均采用此法选矿。其中一级矿石经浮选后可获得 MgO > 98% 特级精矿粉；二级矿石浮选可获得 MgO > 97% 的高纯精矿，而对级外矿的尾矿经精选后还可得到 10% 左右的滑石精矿。

2）热选法　菱镁矿经轻烧（< 1 100℃）后，强度降低，变成易磨细的疏松状物料；而滑石等杂质矿物的强度较高，不易磨细而成为粗粒。根据主矿物与杂质物易磨性的不同，在细磨后按粒度分级而达到选矿的目的。

3）拣选　用于剔除肉眼能分辨的脉石矿物。

高纯镁砂的生产工艺流程如图 8.4-4 所示。

2.2.2 菱镁矿的煅烧

（1）菱镁矿煅烧过程中的物理化学变化

镁砂是指具有一定颗粒组成的烧结镁石。为了生产高密度并且具有合适的显微结构的镁砂，对菱镁矿进行煅烧是十分必要也是很关键的工艺步骤。在煅烧过程中发生的基本变化是：一是菱镁矿的分解，方镁石晶体的长大；二是在高温作用下氧化物之间或杂质氧化物与 MgO 相互作用形成新的矿物。

根据研究，菱镁矿在煅烧过程中的变化，可以归纳为下面几个特征：

1）500℃时菱镁矿晶粒出现裂纹；

2）550℃时菱镁矿颗粒周围均质的氧化镁解理向菱镁矿晶粒的内部深入；

3）650℃时菱镁矿消失，氧化镁局部出现非均质性；

4）1 100℃时在方镁石的内部形成微小的镁矿包裹体，温度升高至 1 400℃时看不到什么变化。

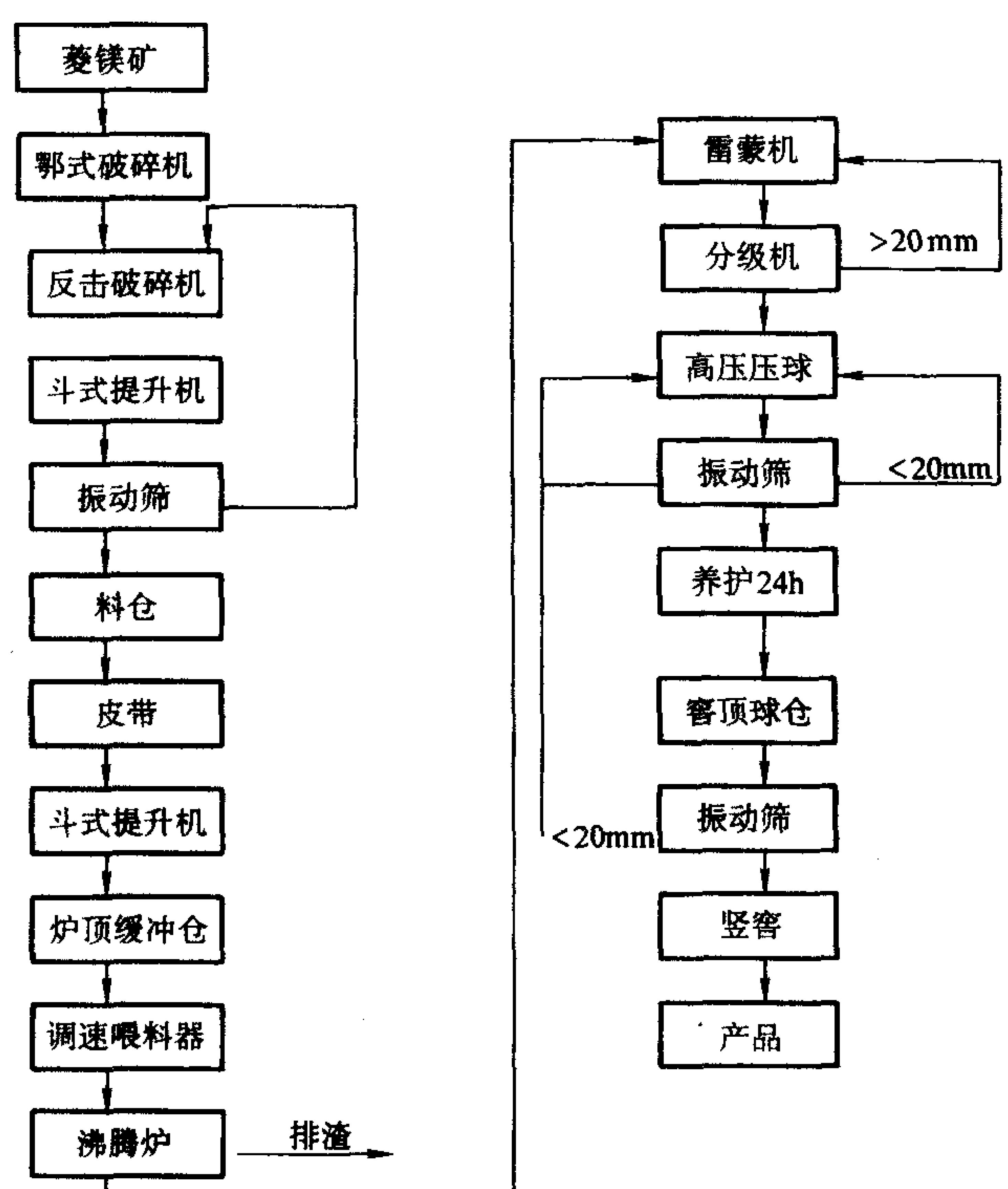


图 8.4-4　高纯镁砂生产工艺流程

(2) 菱镁矿的煅烧工艺

采取合适的煅烧工艺是获得高密度、较好的显微结构的必要步骤。原料煅烧的最终目的是达到烧结。烧结的基本原理是在表面张力的作用下，通过物质迁移实现物料的烧结。提纯的高纯镁砂，要想达到充分的烧结，需要 1 900 ~ 2 000℃以上的高温。这样高的烧结温度对设备提出了更高的要求，对燃料也带来了新的问题。所以，根据原料的特点和工艺要求，提出了活化烧结，轻烧活化，二步煅烧及死烧等工艺。20 世纪 60 年代的研究表明，二步煅烧对于镁砂的生产有明显的效果，采用此法在 1 600℃以下烧结生产的镁砂纯度可达到 99%，体积密度高达 3.4 g/cm^3，解决了高纯镁砂的煅烧问题。烧结镁砂的理化指标如表 8.4-3 所示。

对矿石进行轻烧的目的在于活化。菱镁矿加热过程中，可以使 MgO 的晶格缺陷增加，提高活性，从而在高温作用下扩散作用加强，促进烧结。目前用于轻烧的热工设备主要有多层炉、沸腾炉、回转炉、竖窑。

2.2.3　电熔镁砂的生产

高温工业的现代化，促进了耐火材料新品种的开发，人工合成的高纯、复合耐火原料相应地得到发展。在原料提纯、合成的方法中，电熔法的工艺过程简化，基建投资小，以及熔化温度高，合成时不需加入矿化剂就可以得到较高纯度及发育良好的晶体，使某些性能比烧结法的好而引起人们的重视，因此，它将是 21 世纪有发展前途的合成原料的方法。

表 8.4-3　烧结镁砂的理化指标

牌号＼指标	MgO/% ≥	SiO_2/% ≤	CaO/% ≤	IL（灼减或灼烧）/% ≤	CaO/SiO_2 摩尔比	颗粒体积密度/$g\cdot cm^{-3}$ ≥
MS98A	97.7	0.3		0.30	≥3	3.40
MS98B	97.7	0.4		0.30	≥2	3.35
MS98C	97.5	0.4		0.30	≥2	3.30
MS97A	97.0	0.5		0.30	≥2	3.40
MS97B	97.0	0.6		0.30	≥2	3.35
MS97C	97.0	0.8		0.30		3.30
MS96A	96.0	1.0		0.30		3.30
MS96B	96.0	1.5		0.30		3.25
MS95A	95.0	2.0	1.6	0.30		3.25
MS95B	95.0	2.2	1.6	0.30		3.20
MS93A	93.0	3.0	1.6	0.30		3.20
MS93B	93.0	3.5	1.6	0.30		3.18
MS90A	90.0	4.0	1.6	0.30		3.20
MS90B	90.0	4.8	2.0	0.30		3.18
MS87	87.0	7.0	2.0	0.50		3.20
MS84	84.0	9.0	2.0	0.50		3.20
MS88	88.0	4.0	5.0	0.50		
MS83	83.0	5.0	5.0	0.50		

注：MS88 及 MS83 为冶金烧结镁砂。

电熔镁砂是指将菱镁矿或烧结镁砂在电弧炉中熔炼而成的镁砂，其主要的矿物为方镁石。因为电熔镁砂的杂质含量少，硅酸盐含量低且呈现孤岛分布，所以方镁石容易从熔体中结晶出来，并且晶粒粗大，晶体之间接触程度较高，这使得方镁石的良好性能得以充分的发挥。

电熔镁砂在 20 世纪 60 年代进入工业化生产，当时主要作为电加热器的绝缘填充材料；70 年代用于超高功率电炉衬砖以及炼钢转炉炉衬。我国 80 年代后电熔镁砂发展较快，并成为高质量镁碳砖的主要原料。据预测全世界对电熔镁砂的需求仍在增长，传统的镁砂晶体颗粒在新的工艺技术条件

下向大晶体粒度发展。

近年来各国都在加强大结晶镁砂的研制工作。实践表明：①大结晶镁砂具有优良的结晶性，稳定的晶格常数和热膨胀系数，纯度高缺陷少等特点，适用于超导体和强绝缘材料薄膜的印刷路板，远红外感应接收器的基片材料等；②采用电熔的大晶体镁砂制成的衬砖用于金属熔炼炉腐蚀性强的特殊部位，提高了熔炉的寿命，其结晶尺寸要求在 500 μm 在上；③无论烧结法生产的镁砂，其方镁石的结晶尺寸随 MgO 含量增高而增大；④电熔法制取镁砂可以获得大晶体的方镁石（烧结法制取的大晶体镁砂还是电熔镁砂，方镁石晶体的平均粒径为 60～200 μm，一般电熔镁砂为 200～400 μm）。因此，进入 80 年代后期，各国电熔镁砂的技术发展是围绕着制取高纯、大晶体方向开展的，电熔镁砂的理化指标如表 8.4-4 所示。

表 8.4-4　电熔镁砂的理化指标

指标 / 牌号	MgO/% ≥	SiO_2/% ≤	CaO/% ≤	颗粒体积密度 $/g\cdot cm^{-3}$ ≥
DMS-98	98	0.6	1.2	3.50
DMS-97.5	97.5	1.0	1.4	3.45
DMS-97	97	1.5	1.5	3.45
DMS-96	96	2.2	2.0	3.45

2.2.4　菱镁矿制备镁砂的其他工艺

国内外曾就氧化镁的制备方法进行了大量的研究，目前工业生产主要采用碳化法和纯碱法。

碳化法是将菱镁矿或白云石煅烧后磨成粉末、消化，在碳化塔中通入二氧化碳加热水解，生成碱式碳酸镁，经灼烧制得轻质氧化镁。该法成本低，但产品纯度较低，并且设备投资大，工艺条件难以掌握。

纯碱法多以卤盐为原料，以纯碱为沉淀剂，制得的产品纯度高，但仅适合于盐场附近工厂生产，对设备腐蚀比较严重。

近有报道用硫酸溶解菱镁矿，再用硫化母液作为沉淀剂与镁盐溶液生成碱式碳酸镁，灼烧成氧化镁。此法的优点是硫酸浸取菱镁矿不需加热，常温下反应即可进行，但是进入溶液的杂质离子较多，需要进行多步处理。

最近提出一种新的方法，即以铵盐为转化剂将菱镁矿中的镁离子转入溶液中，然后以碳酸铵及氨水为沉淀剂，生成碱式碳酸镁，再经灼烧制得轻质氧化镁。实际证明本法是可行的，所制得的产品纯度等各项指标达到了特级标准。

2.3　镁铝尖晶石

镁铝尖晶石是由 MgO 和 Al_2O_3 组成的复合矿物，其理论化学组成 MgO28.33%，$Al_2O_3$71.67%具有熔点高（2 135℃），强度大，热膨胀率低，耐侵蚀等特点，是一种优良的耐火原料。近几年来，我国相继开发出了多品种合成镁铝尖晶石原材料，在钢包、炼钢电炉、活性石灰窑和水泥回转窑等设备上使用，取得了良好的效果。镁铝尖晶石具有良好的性质，但是天然的极少，不能满足需要，近代多采用人工合成的方法合成。

镁铝尖晶石合成可由含 MgO 和 Al_2O_3 的原料合成，合成的途径有电熔和烧结两种。①电熔法：可以用 Al_2O_3 粉和轻烧菱镁矿（或者直接用菱镁矿或海水镁砂）在电炉中熔制，熔制温度在 2 200℃左右。②烧结合成尖晶石：烧成温度在 1 700℃以上，在回转窑或者立窑中烧成。合成尖晶石的反应为：$MgO + Al_2O_3 \longrightarrow MgO\cdot Al_2O_3$，烧结合成镁铝尖晶石砂的理化指标如表 8.4-5 所示。

表 8.4-5　烧结镁铝尖晶石砂理化指标

牌号	化学成分/%			体积密度 $/g\cdot cm^{-3}$ ≥	粒度组成
	Al_2O_3	MgO	SiO_2		
HMAS-75	74～76	22～24	0.20	3.25	0～30 mm，其中小于 1 mm 者不超过 5%
HMAS-75	64～66	32～34	0.25	3.20	
MAS-58	58～62	28～32	4.00	3.00	
MAS-54	54～56	34～36	3.50	3.15	
HMAS-50	49～51	47～49	0.35	3.25	

2.3.1　镁铝尖晶石的合成工艺

镁铝尖晶石的合成方法有电熔法和烧结法两种，其生产工艺流程分别见图 8.4-5 和图 8.4-6。

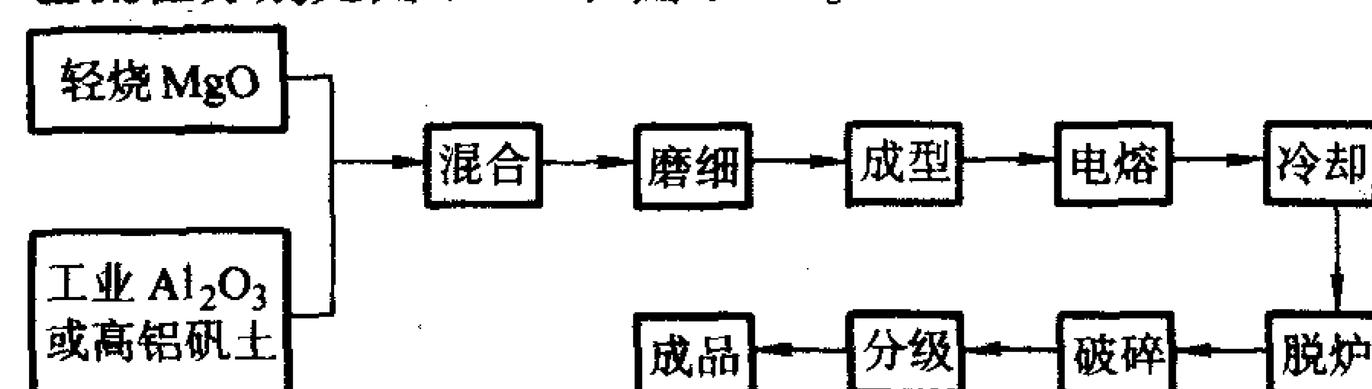


图 8.4-5　电熔法生产镁铝尖晶石工艺流程

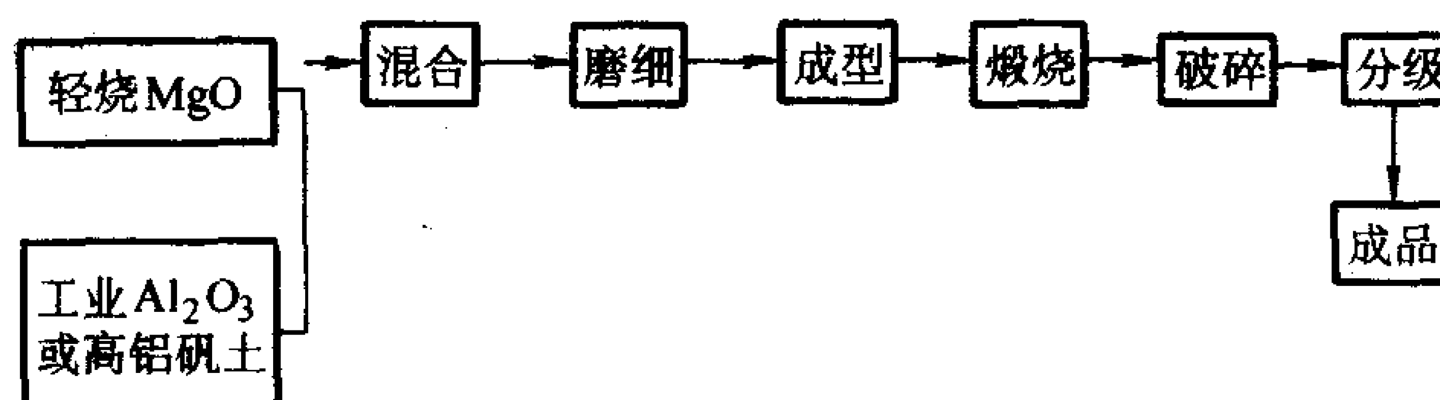


图 8.4-6　烧结法生产镁铝尖晶石工艺流程

电熔法是将成形后的料块（球）在三相电弧炉内熔融成液态，然后再缓慢冷却而成为固态的镁铝尖晶石。由于电弧熔融温度高，所以用电熔法生产的镁铝尖晶石组织结构致密，但由于电耗大，产品的成本也较高，一般用于生产高纯度的镁铝尖晶石。烧结法是将成形后的材料（球）在煅烧设备内高温煅烧成镁铝尖晶石。目前我国所使用的煅烧设备主要是回转窑。用干法将磨细后的物料在压球机上压成料球，再送回窑内煅烧，煅烧温度在 1 800℃以上。镁铝尖晶石料在烧结过程中易黏结，且随着物料中 Al_2O_3 含量的提高黏性增大。因此，使用回转窑煅烧镁铝尖晶石时，应注意防止粘窑。山东镁矿是采用高温隧道窑煅烧镁铝尖晶石，用半干法将物料在摩擦压力机上压成料块，干燥后，进入隧道窑内煅烧，煅烧温度在 1 620℃左右。

镁铝尖晶石的电熔法和烧结法有混合、磨细、成形三步相同的工艺，这三个相同的工艺对尖晶石的质量起着重要的作用。在合成镁铝尖晶石时，MgO 原料和 Al_2O_3 原料的配比取决于产品所要求的 MgO 和 Al_2O_3 比例。镁铝尖晶石按其中 MgO 原料和 Al_2O_3 的比例不同分为三种类型，即富 MgO 尖晶石、富 Al_2O_3 尖晶石和正镁铝尖晶石。富 MgO 型镁铝尖晶石中 MgO 与 Al_2O_3 之比大于 $MgO\cdot Al_2O_3$ 矿物中的 MgO 与 Al_2O_3 的理论比（0.359）。富 Al_2O_3 型镁铝尖晶石中 MgO 与 Al_2O_3 之比小于 $MgO\cdot Al_2O_3$ 矿物中 MgO 与 Al_2O_3 理论比。正镁铝尖晶石中 MgO 与 Al_2O_3 之比等于或接近 $MgO\cdot Al_2O_3$ 矿物中的 MgO 与 Al_2O_3 理论比。与三种类型的镁铝尖晶石相对应的也有三种配料形式：①在配料时，使混合料中的 MgO 过剩，超过 $MgO\cdot Al_2O_3$ 生成时对 MgO 的需要量；②使混合料中的 Al_2O_3 过剩；③使混合料中的 MgO 和 Al_2O_3 的含量等于或接近 $MgO\cdot Al_2O_3$。磨细在镁铝尖晶石的生产过程中是一道非常重要的工序。主要作用表现在三个方面：①促进物料的烧结，混合料经磨细后，比表面积增加、表面能增大、结构缺

陷增多、使活性提高，在烧结的过程中易致密，使产品达到较高的致密度；②提高了分散度，使混合料中各种成分均匀，有利于生产矿相均匀和组织结构均一的产品；③颗粒间的接触面积增大，在烧结过程中，可加速阳离子的扩散，促进 $MgO \cdot Al_2O_3$ 矿物的生成。在实际生产中，混合料的细度一般控制在粒径小于 0.074 mm 的颗粒占 90%左右。细度过高则降低磨细设备的效率，坯料也难于成形。

2.4 镁铬尖晶石

2.4.1 我国铬矿石的分布及其储量

耐火材料原料用镁铬尖晶石常被称为镁铬砂。镁铬砂生产的主要原料为菱镁矿和铬矿。我国铬铁矿资源特点是：富矿少，贫矿多，大矿多数分布在边远地区，如西藏、新疆、甘肃、内蒙古等地区，吉林、北京、河南、河北、宁夏、青海、陕西、湖北等铬矿属于中小型矿床。此外在攀西地区发现碱性岩浆型合格矿床：如红铁矿中 Cr_2O_3 含量 1% ~ 5%，今后在开发钒钛磁铁矿中可研究综合回收，甘肃金川铜镍矿床中也伴生铬铁矿资源。预计随着我国对铬矿地质勘探工作的深入进行，今后将在西藏、新疆、青海、甘肃、内蒙古、吉林等地区，进一步找到新矿体，扩大我国铬矿资源的储量。长期以来，由于我国铬矿资源不足，国内所用铬矿 90%以上依靠进口解决。认真研究国内外铬矿资源开发利用供需情况，将为进一步加强国内铬矿的合理开发，确保我国所需铬矿的稳定供应，寻求和开辟新的途径。

截至 1993 年底，全国已勘探的铬矿区有 56 处，累计探明铬铁矿矿石储量（A+B+C+D）1 305.3 万吨。扣除多年开采与损失，保有铬铁矿石储量（A+B+C+D 级）1 121.8 万吨，其中工业储量（A+B+C+D 级）405.5 万吨，分布于全国 5 个大区 13 个省、市、自治区。主要分布于西藏，其铬铁矿矿石保有储量占 39.18%，其次是新疆（占 16.13%）、内蒙古（占 15.55%）甘肃（占 13.96%）、北京（占 6.84%）、青海（占 4.86%）、河北（占 1.89%），陕西、吉林、湖北、山东、云南和四川等省的储量极少。全国保有储量中，贫矿与富矿（Cr_2O_3）的储量大体各占一半，富矿储量为 548.6 万吨，占 48.9%；贫矿储量为 573.2 万吨，占 51.1%。按其工业品级可分为冶金级、化工级、耐火级 3 种类型。冶金级矿石储量为 420.3 万吨，占 37.4%，主要分布于内蒙古、甘肃；耐火级矿石储量为 270.0 万吨，占 24.07%，主要分布于新疆。

2.4.2 铬矿的物理化学性能

铬矿或铬铁矿石是一种在化学和物理性能方面变化很大的一种矿物，它通常含有铬晶粒和脉石矿物，其特征是脉石包围着铬晶粒，并占据着它们之间的空隙。铬晶粒是由通式 $RO \cdot R_2O_3$ 的尖晶石化合物的固熔体组成的。在铬尖晶石里，二价离子是 Mg^{2+} 和 Fe^{2+}，三价的离子是 Al^{3+}、Cr^{3+} 和 Fe^{3+}，大多数的铬矿几乎是平衡的尖晶石。铬尖晶石的熔点超过 1 800℃。铬铁矿的物理性质方面，铬铁矿可以从非常松软易碎变化到坚硬结实的岩石。铬矿的密度取决于尖晶石的组成和所含杂质的性质，大约在 3.80 ~ 4.05 g/cm³。根据原冶金工业部颁发的标准，铬精矿的成分如表 8.4-6。

表 8.4-6 铬精矿的质量指标

牌号 \ 指标	Cr_2O_3/% ≥	SiO_2/% ≤
G-50A	50	1.0
G-50B	50	1.5
G-50C	50	2.0
G-45A	45	1.0
G-45B	45	1.5
G-45C	45	2.0
G-40A	40	2.0
G-40B	40	2.5
G-35	35	3.0
G-30	30	3.5

2.4.3 镁铬砂的生产

镁铬砂的生产可以用两种方法来实现，一种是烧结法，一种是电熔法。

(1) 镁铬砂的烧结法生产

随着钢铁冶炼技术及其它高温工业技术的发展，对优质镁铬砖的需求将会增加。工业生产的优质合成镁铬砂是实现优质镁铬砖工业生产的基本条件。近年来，我国合成镁铬砂主要用电熔法和隧道窑烧结法制得，这些生产方法不仅能耗高、成本高，而且生产规模受到限制。为此，辽镁公司在海城镁矿开展了利用重油竖窑煅烧合成镁铬砂的试验和工业化生产，并取得成功，该合成镁铬砂质量达到了奥地利 Radex 厂同类产品水平。利用这种合成镁铬砂研制的镁铬砖，其性能已达到西欧产品水平。烧结生产镁铬砂的原料可以采用含 MgO 和含铬的矿物，含 MgO 的矿物包天然菱镁矿和镁砂等，含铬的材料包括铬精矿，铬矿等，其工艺流程有以下几个步骤。

1) 原料的提纯　将菱镁矿破粉碎以后经沸腾炉进行浮选提纯为镁精矿粉（或一次轻烧镁粉），然后将料送入悬浮炉再进行轻烧为轻烧镁粉（或高纯轻烧镁粉），将铬矿破碎以后经螺旋分级机分级，再送入水力分级机分级重选，最后再分选出精矿及铬中矿。

2) 配料、混合与压球　将高纯轻烧镁粉、铬精矿、铬中矿按照一定的配料比混合，然后再送入压球机中压制成球（干法压球），球坯体积密度为 2.1 ~ 2.28 g/cm³。

3) 煅烧　将压制好的球坯放入燃油竖窑内烧结。为防止黏窑和棚料，要控制好烧嘴的喷油量和一次空气与二次空气的压力。

(2) 镁铬砂的电熔法生产

电熔镁铬砂是通过熔融氧化镁和铬矿制得的一种耐火原料。镁铬砂和镁铝尖晶石同属尖晶石族原料，它们的电熔生产工艺基本上是相同的。电熔镁铬砂的理化指标如表 8.4-7 所示。

表 8.4-7 电熔镁铬砂的理化指标

牌号 \ 指标	MgO/% ≥	SiO_2/% ≤	CaO/% ≤	Fe_2O_3 ≤	Cr_2O_3/% ≥	颗粒体积密度 /g·cm⁻³ ≥
FMCS-15(a:b)	68	1.0	1.0	9:9	15	3.60
FMCS-18(a:b)	65	1.1	1.1	8:10	18	3.70
FMCS-20(a:b)	60	1.2	1.2	8:11	20	3.70
FMCS-25(a:b)	50	1.3	1.3	10:13	25	3.75
FMCS-30(a:b)	42	1.4	1.4	11:14	30	3.75

2.5 镁钙砂

因白云石耐火材料具有优异的化学稳定性和良好的高温

使用性能，同时还具有其他耐火材料无法比拟的净化钢水的能力，因此是现代炼钢技术中所追求的高级耐火材料。尽管我国白云石矿产资源丰富，但由于白云石耐火材料的主要原料镁钙砂在生产上难度较大，含 CaO 材料的抗水化性能差，因而只有山东和东北等少数地区生产，而对于白云石矿产资源同样丰富的南方地区，尚未得以充分利用。

2.5.1　白云石的理化性能、分布及其储量

白云石是白云岩的同义词，白云岩是单矿物岩，主要由白云岩组成。镁钙砂属于白云石质耐火材料。白云石的化学式为 $CaCO_3 \cdot MgCO_3$，其 MgO 含量为 21.9%，CaO 为 30.4%，CaO/MgO = 1.39。我国主要产地白云石原料的物理性质和化学成分如表 8.4-8 所示。

表 8.4-8　我国各地白云石原料的物理性质和化学成分

产地	灼减量/%	SiO_2/%	Al_2O_3/%	Fe_2O_3/%	CaO/%	MgO/%	CaO/MgO	耐火度/℃	气孔率/%	吸水率/%	体积密度/g·cm⁻³	密度/g·cm⁻³	煅烧温度/℃
辽宁大石桥	43.48	1.94	0.56	0.73	32.38/58.73	19.52/35.41	1.66/1.65		2.43/3.01	0.89	2.78/3.24	/3.30	1 650℃ × 1 倒焰窑
河北	46.38	0.50	0.12	0.06	30.51/57.43	21.84/41.11	1.40/1.40	> 1 790	6.5/20.6	2.4	2.66/2.65	2.84/3.21	1 800℃ × 1 倒焰窑
内蒙 1 号	46.13	1.53	0.14	0.75	30.10/55.87	19.48/36.16	1.54/1.54		0.96/7.82	0.35	2.84/3.06	2.87	1 680℃ × 1 电炉
山西	47.03	0.17	0.38	0.44	31.22/59.13	21.03/39.70	1.48/1.48		0.4/0.7	0.1	2.79/3.15	2.89/3.45	1 450℃ × 1 电炉
甘肃二号	46.37 ~ 46.92	0.18 ~ 0.30	0.02 ~ 0.41	0.16 ~ 0.32	31.11 ~ 31.47	21.05 ~ 21.45	1.47		0.8 ~ 1.9	0.3 ~ 0.7	2.80 ~ 2.85		
四川	47.14	0.38	0.24	0.25	30.83/58.32	21.40/40.48	1.44/1.44		1.40 /6.6	0.5	2.82/2.99	2.86/3.38	1 750℃ 煤气窑
湖北乌龙泉	45.52	1.05	0.20	0.42	32.71/60.65	19.58/36.38	1.67/21.66		3.93/50.40	1.43	3.81/1.72	3.85/3.15	1 650℃ × 1 电炉
湖南湘乡 1	46.66 ~ 46.99	0.11 ~ 0.33	0.02 ~ 0.03	0.15 ~ 0.16	31.47 ~ 32.74	20.08 ~ 21.53	1.57 ~ 1.52		2.9 ~ 9.4	0.8 ~ 2.9	2.6 ~ 2.8		
湖南湘乡 2					/58.99 ~ 61.76	/37.64 ~ 40.16	/1.57 ~ 1.52		/10.5 ~ 17.5	/2.7 ~ 2.9	/2.94 ~ 3.27		1 800℃ × 8 倒焰窑
湖北钟样	45.94	0.45	0.32	0.32	31.52/54.94	20.76/34.15			/6.13		/2.98		竖窑

2.5.2　镁钙砂的生产

(1) 镁钙砂的烧结生产——白云石的轻烧和死烧二步煅烧工艺

轻烧白云石又称为苛性白云石，由白云石原料在 1 000℃左右煅烧而成，是采用二步煅烧法煅烧白云石时的第一步产物。轻烧白云石的体积密度很低，只有 1.45g/cm³ 左右。

烧结白云石又称死烧白云石、硬烧白云石、白云石熟料，是将白云石在 1 700 ~ 1 800℃下烧结所得的产品。获得此产品的途径的两个，一个是将天然的矿石直接煅烧，即一步煅烧，二是将白云石经轻烧粉碎和高压压成球后再经高温煅烧，即二步煅烧法。

(2) 镁钙砂的电熔生产工艺

关于镁钙砂的电熔生产还鲜见报道。白云石通过电熔可以获得镁钙砂。致密电熔白云石可通过电弧炉结晶熔炼，以低的结晶冷却速率促进 MgO 和 CaO 的晶体生长，或通过熔融浇铸使产品具有微观晶态结构。

2.6　其他碱性耐火原料简介

2.6.1　镁橄榄石质原料

镁橄榄石属于岛状结构的硅酸盐，是橄榄石族矿物的一种。镁橄榄石的化学式为 $2MgO \cdot SiO_2$。其 MgO 含量为 57.1%，SiO_2 为 42.9%，镁硅比为 (MgO/SiO_2) 1.33，在成分中常含有铁，微量的 Na、K、Al 等混入物。镁橄榄石结构中，各向的键力相差不大，在形态上大致呈现三向等长状，解理差，常见的形态为粒状集合体或者块状，颜色为白，淡黄，淡绿，硬度大 (6.5 ~ 7)，密度在 3.22 ~ 3.33 g/cm³，晶格能高，熔点高 (1 890℃)，并且常温到熔点之间无晶型转变，晶型稳定，是耐火材料的良好组成矿物，热膨胀系数较大，1 000℃时 $\alpha = 12.0 \times 10^{-6}$/℃，对制品的热稳定性不利。我国的镁橄榄石原料主要分布在内蒙古、新疆、西藏、四川、湖北、陕西、河北，但是还没有进行大规模的开发。以镁橄榄石为原料时要注意 CaO 和 Al_2O_3 杂质的组成，因为它们可能形成钙镁橄榄石，而钙镁橄榄石在镁橄榄石质材料中是最强的熔剂。

2.6.2　石灰质耐火原料

石灰石（石灰岩）是碳酸盐岩的最主要类型，我国石灰石资源占世界总储量的 64% 以上，是一种具有绝对优势的天然资源。石灰石广泛应用于建材、冶金、化工等 60 多个工业部门，估计国内未来 20 年左右仅水泥工业这一项中将需求石灰石 290 亿吨。

1) 性质和用途简介　石灰石的主要成分是方解石，其化学成分为 56.40% CaO 和 43.96% CO_2。天然石灰石矿往往或多或少掺有白云石、菱镁矿、其他碳酸盐矿物以及蛋白石、石髓、黄铁矿、石膏、黏土矿物、磷酸盐类矿物和有机质等。但自然界中称为石灰石的矿物有其特定含义：煅烧产品中 CaO 含量大于 84.5%，MgO 含量小于 7.7%，SiO_2 + Al_2O_3 + FeO 的含量小于 9.9%。

2) *矿藏分布*　我国石灰岩的分布十分广泛，从寒武纪到中生代都有石灰岩矿床形成，华北地区几乎全部产生在早古生代寒武纪和奥陶纪，东北地区则产生在寒武纪、奥陶纪、石炭纪和二叠纪，华南地区则主要产在石炭纪、二叠纪和中生代早期，而中上泥盆系石灰岩分布于湖南、湖北、广东、广西、福建和江苏南部。

3　镁质耐火制品

众所周知，镁质耐火材料是最重要的碱性耐火材料之一，已成为高温工业窑炉必不可少的内衬材料。随着钢铁、水泥、化工等工业的日益发展，世界各国在研究开发镁质耐火材料新品种、改进和提高产品质量、延长使用寿命和降低

耐火材料消耗等方面取得了长足进展。随着钢铁工业的不断发展以及高温窑炉操作条件的日趋苛刻，镁质耐火材料将继续朝着多品种、高质量、含碳和复合方向发展，开发使用更加优质高效的新型镁质耐火材料，以便进一步提高窑炉的使用寿命，降低耐火材料的消耗和费用。

镁质耐火材料是指以镁石做原料、以方镁石为主晶相、MgO含量在80%以上的耐火材料。其产品分为冶金镁砂和镁质制品两大类。依化学组成及用途的不同，有马丁砂、普通冶金镁砂、普通镁砖、镁硅砖、镁钙砖、镁碳砖及其他品种等。镁质耐火材料属碱性耐火材料，耐火度高，对碱性渣和铁渣有很好的抵抗性，是一种重要的高级耐火材料，主要用于平炉、氧气转炉、电炉及有色金属熔炼炉上等。

3.1 镁质制品的生产工艺

普通镁砖与镁硅砖的生产工艺如下。

1）原料的要求　我国制造镁砖的原料是烧结镁石，对其要求主要为化学组成和烧结程度。烧结镁石的化学组成应为 MgO > 87%，CaO < 3.5%，SiO_2 < 5.0%，同时要求烧结良好。烧结程度一般以真比重衡量，要求其值大于3.53。镁石的外观是棕黄色或茶褐色，结晶致密，灼减 < 0.3%，没有瘤状物，黑块越少越好。

2）颗粒组成　颗粒组成确定的原则应符合最紧密堆积原理和有利于烧结。以某厂为例，临界颗粒为2.5 mm，粒度组成为：2.5～1 mm者占60%～65%（其中2.5～2 mm的占25%～35%，2～1 mm的占30%～35%），< 0.088 mm的占30%～35%。

增大临界颗粒的尺寸或增加大颗粒的百分含量，可以提高热振稳定性，但烧结性能要变差。

增加细粉含量，或改变下限由0.088 mm降为0.066 mm，或同时降低颗粒上限，则有利于荷重软化温度和烧结性能的提高，但热振稳定性可能降低。

3）配料　将不同颗粒组成的各种物料包括废砖、结合剂及水等进行配料。在镁砖的制造中，除烧结镁石外，还经常加入20%以下的废砖，以亚硫酸纸浆废液作结合剂。

4）混合　在轮辗机混合出来的泥料质量较好，因为它的转动和压力对泥料具有辗揉压实、预先排气和预先密实的作用，使泥料混合均匀。其缺点是，对颗粒有再粉碎作用，破坏原来的颗粒组成，且产量较低。

混合时的加料顺序一般为：粗颗粒→纸浆废液→筒磨粉，全部混合时间不低于10 min。

5）成形　镁石是瘠性物料，且坯料水分含量少，一般不会出现因空气被压缩而产生过压品，因此可采用高压成型，使坯体密度达2.95 g/cm³以上，这有利于改善制品的性能。

6）干燥　坯体在干燥过程中，所发生的物理化学变化，包括水分的蒸发和镁石水化两个过程。水分排除的最初阶段需要较高的温度，但是高温又会加速镁石的水化，使坯体开裂。特别是在干燥后期，由于热湿传导的影响大于湿传导的影响，所以过高的温度反而不利于水分的排除。在生产实践中干燥介质的入口温度一般在控制在100～120℃，废气出口温度一般控制在40～60℃（隧道干燥器中）。为了保证坯体干燥后具有一定强度，坯体干燥后仍应保持有0.6%左右的水分。

7）烧成　镁砖的烧成可以在倒焰窑或隧道窑中进行，它们的荷重软化点较低，高温时，结合剂已失去作用，所以砖垛不宜太高，一般在0.8 m左右。

烧制时制品发生的物理化学变化在原料中已基本完成，制品的矿物组成可认为与烧结镁石基本相同，只是反应接近平衡的程度和矿物成份分布的均匀性有所提高。

在200～500℃时主要是水分的排除和氢氧化物结构水的析出，升温速度可以加快。

500～1 200℃，结合物的结合作用已被破坏，而液相尚未生成，砖坯主要靠颗粒摩擦力来维持，升温速度要适当降低。

1 200～1 400℃有固相反应，液相生成，制品开始烧结，但此时砖坯的强度仍很低，故升温速度不宜太快。

1 400℃以上方镁石再结晶，有可能产生塑性变形，此时强度很低，要避免强烈的火焰的冲击，升温要慢。

1 500～1 600℃时，制品最后烧结。

为了防止生成FeO-MgO固溶体，使氧化铁生成MF，既能促进制品烧结，又不显著降低耐火性能，故一般采用弱氧化气氛烧成。

冷却时，在液相凝固前砖坯且有缓冲应力的能力，冷却速度可以很高，液相析出并凝固之后，砖坯塑性已经消失，为避免裂纹的产生，冷却速度不宜太大，但800℃以下采用快冷是可行的。

镁硅砖的生产工艺与普通镁砖完全相同。以高硅镁石经高温煅烧成镁硅砂作为生产镁硅砖的原料，对镁硅砂的理化要求见表8.4-9。

表8.4-9　镁硅砂的理化指标要求

MgO/%	SiO_2/%	CaO/%	灼减/%	密度/g·cm^{-3}
≥84.0	5～11	≤2.5	≤0.5	≥3.51

3.2 镁质制品的化学组成对性能的影响

3.2.1 CaO和SiO_2的影响

将氧化镁和硅酸钙混合物加热到1 700℃以上时，发现CaO在MgO的中溶解而引起CaO/SiO_2比值下降。MgO-CaO固溶体的生成导致MgO-SiO_2-CaO三元系相溶性关系发生变化。尤其对SiO_2含量较低的镁质原料，高温时CaO在MgO的溶解所引起的影响更大。尽管溶解很小，但由于SiO_2含量低，故CaO/SiO_2比的波动较之SiO_2含量高的更大。例如含2% SiO_2的物料，CaO/SiO_2为1.87，这种混合料在1 700℃冷却下来，实际析出晶体有C_2S + C_3MS_2，而对含1% SiO_2者则析出C_3MS_2 + CMS。倘若从加热熔化角度出发，则含5% SiO_2的混合物直至1 800℃其硅酸盐也不会完全熔化，而含2% SiO_2者其硅酸盐在1 600℃已完全熔化。

表征这种熔融关系变化的方法之一是测其高温强度。Gilpin等研究镁质材料高温强度同CaO/SiO_2比之间的关系时指出（图8.4-7），对SiO_2含量低的试样，要达到最大强度，则要求组成的CaO/SiO_2值比SiO_2的含量多的组成要高些。

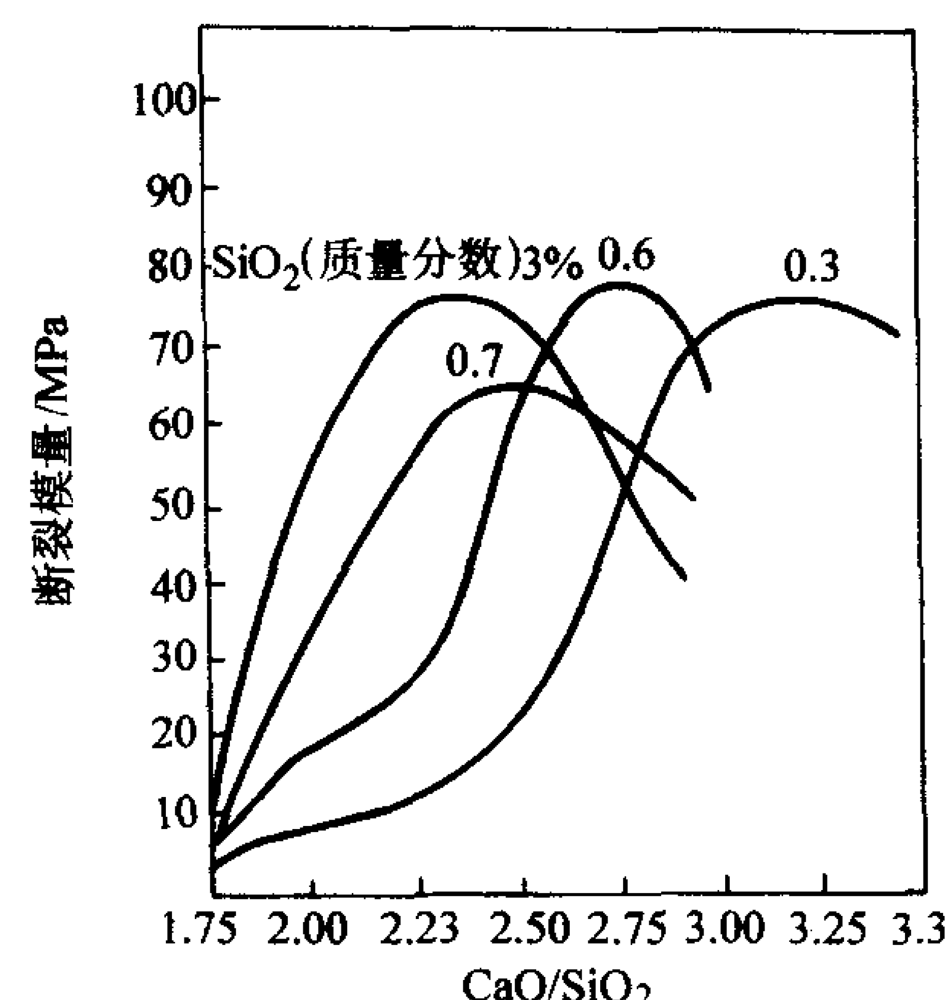


图8.4-7　1500℃时镁质材料断裂模量同CaO/SiO_2比间关系

所有试样均含0.2% Al_2O_3，0.15% TiO_2，< 0.01% B_2O_3

3.2.2 R_2O_3 型氧化物的影响

1）硼的氧化物　已经确定少量的 B_2O_3 对镁质材料高温强度有不利作用。生产海水镁砂的实践表明，B_2O_3 对镁砂性能影响很大，例如含 MgO 达 98% 的海水镁砂的高温强度不如 MgO 为 94% 的希腊镁砂，这是因为 B_2O_3 起强熔剂作用引起的。

图 8.4-8 示出 B_2O_3 含量在 0.01%～0.07% 范围内不同 SiO_2 含量和不同 C/S 的镁砖高温强度（1 500℃）的影响。在含 SiO_2 0.85% 和 CaO/SiO_2 分子比为 2∶1 的镁砖中，B_2O_3 含量从 0.01% 增加到 0.04%，高温强度从 34 MPa 下降到 6 MPa。CaO/SiO_2 比增加到 2.25∶1，B_2O_3 含量为 0.01% 时镁砖的强度提高到 74 MPa；而 B_2O_3 含量增加到 0.04% 对强度下降没有明显影响，进一步把 B_2O_3 含量增加到 0.07%，会使强度显著下降。在含 SiO_2 0.03% 和 CaO/SiO_2 分子比为（3.0～3.5）∶1 的镁砖中，B_2O_3 含量小于 0.015% 时，此两种镁砖的强度差不多，但 B_2O_3 含量增加到 0.06% 时，B_2O_3 对 CaO/SiO_2 比小的镁砖的影响明显，即 CaO/SiO_2 比为 3.0∶1 的镁砖强度下降要比 CaO/SiO_2 比为 3.5∶1 的显著。可以看出，CaO/SiO_2 比越高，容许较多的 B_2O_3 而不致使强度显著降低。

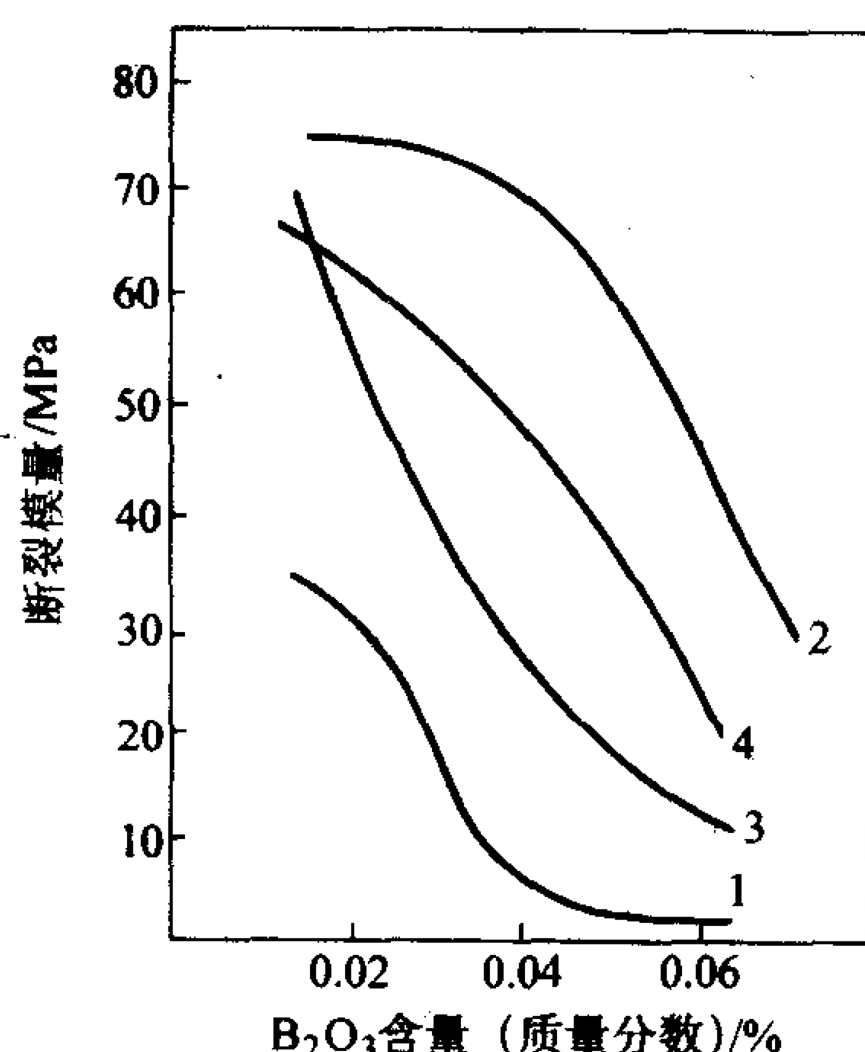


图 8.4-8　B_2O_3 含量对不同 SiO_2 和 CaO/SiO_2 比的镁砖高温断裂模量（1 500℃）的影响

1—CaO/Si_2 为 2∶1；2—CaO/SiO_2 为 2.25∶1；
3—CaO/Si_2 为 3.0∶1；4—CaO/SiO_2 为 3.5∶1

2）Al_2O_3、Cr_2O_3 和 Fe_2O_3　这些 R_2O_3 的加入会降低最大强度值，并且使达到最大强度的最佳 C/S 比值降低，当 CaO/SiO_2 比增加到超过最佳比值以后，形成了低熔铁酸钙、铝酸盐和铬铁矿，会使强度下降。

加入 Al_2O_3、Cr_2O_3 和 Fe_2O_3 使镁砖强度下降的情况与加 B_2O_3 相类似，它随着 SiO_2 含量、CaO/SiO_2 比和试验温度的变化而变化。如表 8.4-10 列出的往镁砖中（含 0.5% SiO_2 和 CaO/SiO_2 = 2.75∶1）添加 0.01% R_2O_3 杂质对强度下降的影响。在该种镁质试样中，按相同质量考虑，B_2O_3 的危害程度约为 Al_2O_3 的 10 倍，Al_2O_3 为 Cr_2O_3 的 6 倍，Fe_2O_3 的 17 倍。

表 8.4-10　R_2O_3 型氧化物杂质对含 C_2S 的镁砖的高温断裂模量（1 500℃）的影响

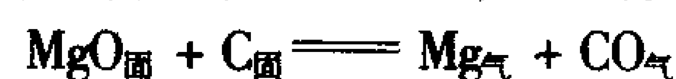
R_2O_3，添加物	添加物含量（质量分数）/%	加入 0.01%（质量分数）引起的强度下降值（平均）/MPa	加入 1 mol R_2O_3 引起的强度下降比较
B_2O_3	0.01～0.07	1 112	70
Al_2O_3	0.0～0.5	12	11
Cr_2O_3	0.0～0.5	2.1	3
Fe_2O_3	0.0～0.5	0.7	1

综上所述，杂质含量必须降到使其不影响镁质耐火材料的高温性能。SiO_2（<0.9%）和 R_2O_3 含量低的镁砂中，CaO/SiO_2 比也是重要的，因为在氧气转炉中使用时，CaO/SiO_2 比高的镁砖对初期渣（二氧化硅含量高）的抗侵蚀性更好；另外在热面上 SiO 氧化生成的 SiO_2 进入含碳镁质耐火材料的工作层内，高的 CaO/SiO_2 比也可以阻止靠工作层的硅酸盐相的 CaO/SiO_2 比值的降低。

3.3 与镁质耐火材料有关的物系

3.3.1 一元系

1）MgO　方镁石属离子晶体，离子间的静电引力大，晶格能高 3 932.96 kJ/mol，其熔点高达 2 800℃，但在远离它的熔点之前，于 1 800℃ 以上便产生 MgO 升华现象。图 8.4-9 曲线表明，MgO 的稳定性随温度的提高而下降；而 CO 则随温度提高而变得更加稳定。当 MgO 和 C 共处一系并在二者曲线交点上的温度时，由于 $\Delta G<0$，下列反应



$$MgO_{固} + C_{固} = Mg_{气} + CO_{气}$$

可以进行，即 MgO 为 C 所还原。

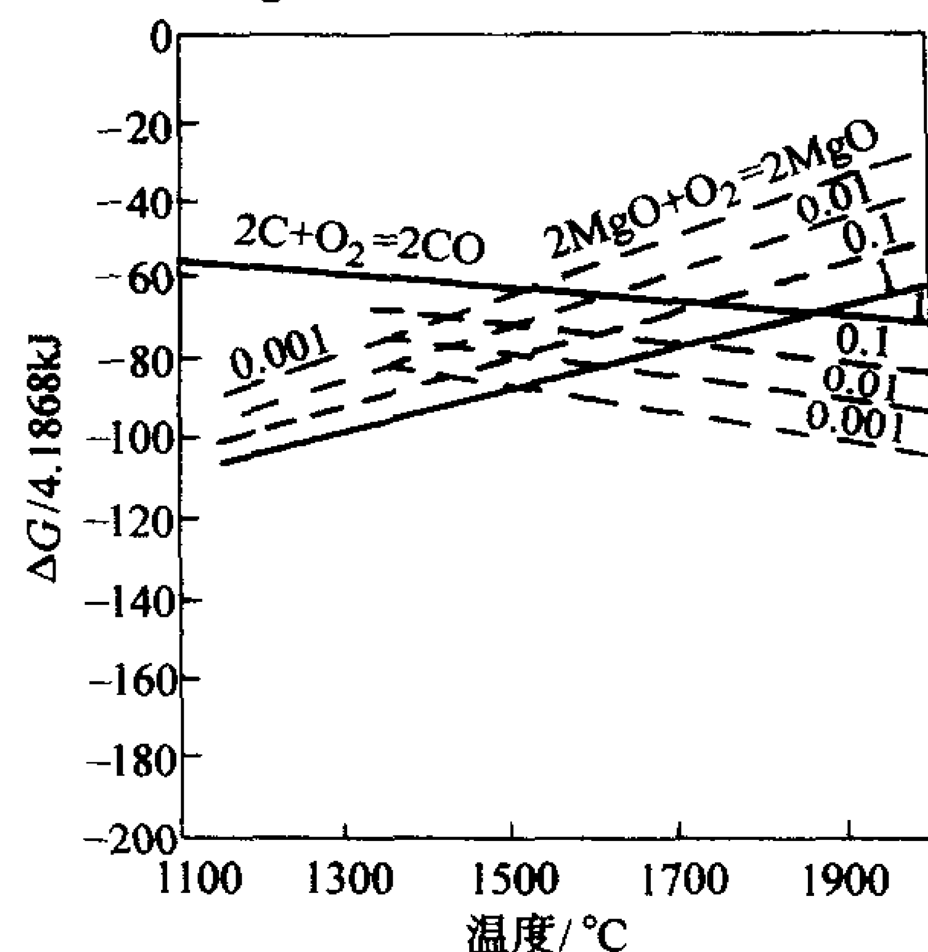


图 8.4-9　氧化镁和一氧化碳的生成自由能与温度和压力的关系

压力对 MgO 和 CO 生成自由能的作用相反。压力降低，MgO 的稳定程度降低，而 CO 的稳定程度提高，即 MgO-C 还原反应的温度降低。例如在炼钢条件下，温度在 1 600℃ 以上，CO 的压力大约为 1 个大气压，在平衡状态下，金属镁蒸气压力约为 0.01 个大气压，在此压力条件下，MgO 线和 CO 线在 1 600℃ 相交。从热力学上看，在碱性氧气转炉炼钢条件下，转炉炉衬工作面上必然发生 MgO-C 氧化还原反应，反应直至碳或 MgO 中之一消失或 CO 和 Mg 气压力达到并保持平衡压力为止。表 8.4-11 列出这个反应在不同压力下的最低反应温度。

转炉炉衬中，MgO 被 C 还原，消耗转炉炉衬中的 MgO 和 C，引起炉衬解体。

表 8.4-11　$MgO_{固} + C_{固} = Mg_{气} + CO_{气}$ 的最低反应温度

开始反应的最低温度，在这个温度以上 $\Delta G<0$，反应产生 $Mg_{气}$					
$P_{Mg气}$		1 大气压	10^{-1}大气压	10^{-2}大气压	10^{-3}大气压
P_{CO} =	1 大气压	1 860℃	1 720℃	1 610℃	1 510℃
	$P_{Mg气}$	1 860℃	1 610℃	1 420℃	1 270℃

因此，需要采取措施限制这一氧化还原反应的进行或减弱其程度，如降低 MgO 的蒸气压，改变 C 的性质，增大气体扩散阻力，实行炉衬渣层保护，降低温度等。

2）C_2S 及其多晶转变　C_2S 晶体的四种变体之间的转化如图 8.4-10 所示。

当 β-C_2S 转化为 γ-C_2S 时，体积增大 10%。这对含有 C_2S

的镁质耐火材料的生产和使用有重大的影响。尤其在 C_2S 含量足够高时，例如镁钙砖，生产和使用失当都可能发生粉化。在 C_2S 含量较多的情况下，C_2S 的稳定是必要的。有两种阻止这种晶型转变的方法，一种是物理阻止的方法，即急冷法，使其高温稳定型保持下来；一种是化学法，亦称固熔体法，在配料中加入0.25% B_2O_3 或1%的 P_2O_5 或 Cr_2O_3 稳定剂，就可以防止晶型转变。Fe_2O_3 则促进粉化作用。

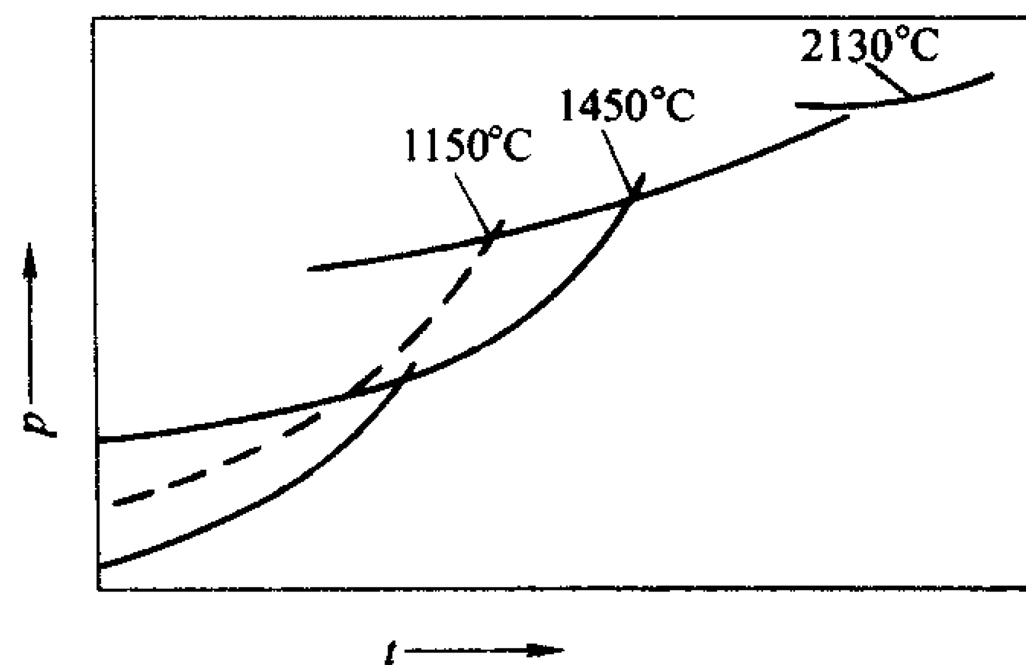


图 8.4-10　$2CaO·SiO_2$

3.3.2　二元系

1）MgO-FeO　氧化镁与氧化亚铁形成连续固熔体（图8.4-11）。二者反应速度很快，在1 200℃即开始显著进行。MgO 能够吸收大量的 FeO 而不生成液相，如在两者的混合物中，FeO 为50%时，开始出现液相的温度为1 850℃。

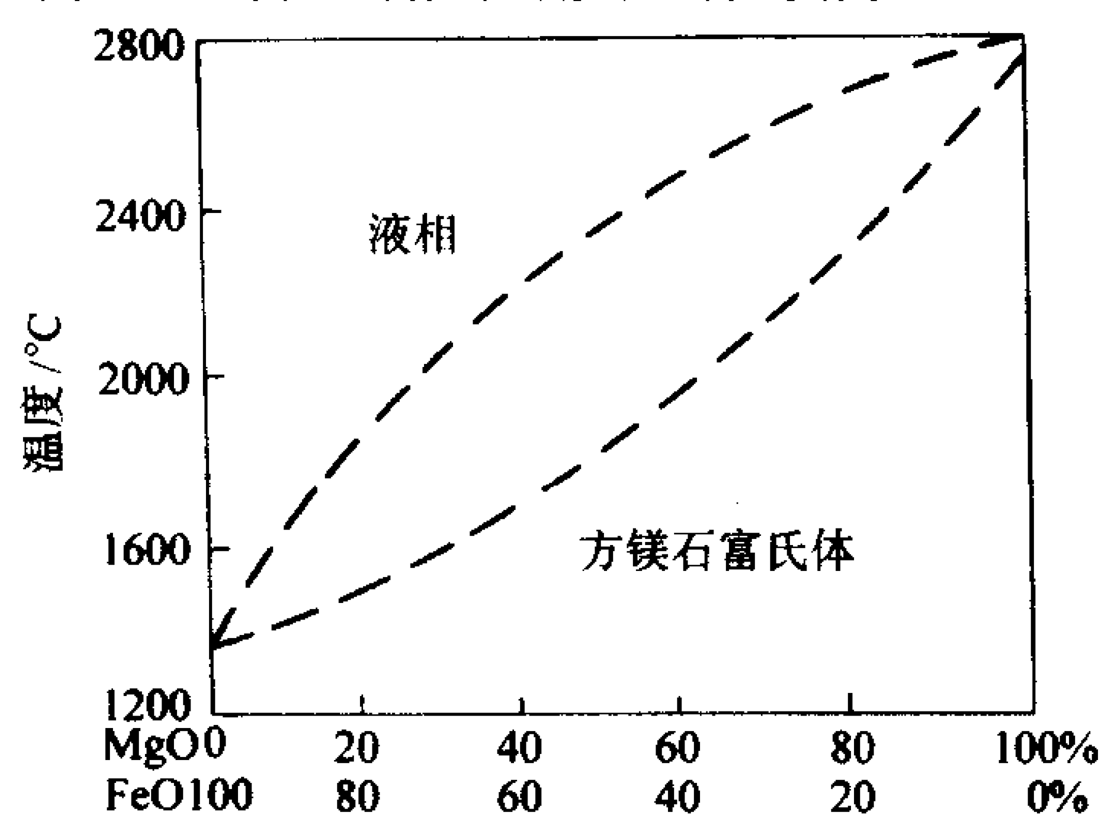


图 8.4-11　MgO-FeO 系

2）$MgO-Fe_2O_3$　由二者组成的二元系统中有化合物铁酸镁（$MgO·Fe_2O_3$），分解温度为1 750℃。MF 在方镁石中的溶解度随温度的升高而增加。由图8.4-12可以看出，即使 MgO 吸收大量的 Fe_2O_3 后耐火度仍很高，所以镁质耐火材料对含铁炉渣有良好的抵抗力，这是其他耐火材料无法相比的，也是炼钢工业中日益广泛使用镁质耐火材料的一个重要原因。

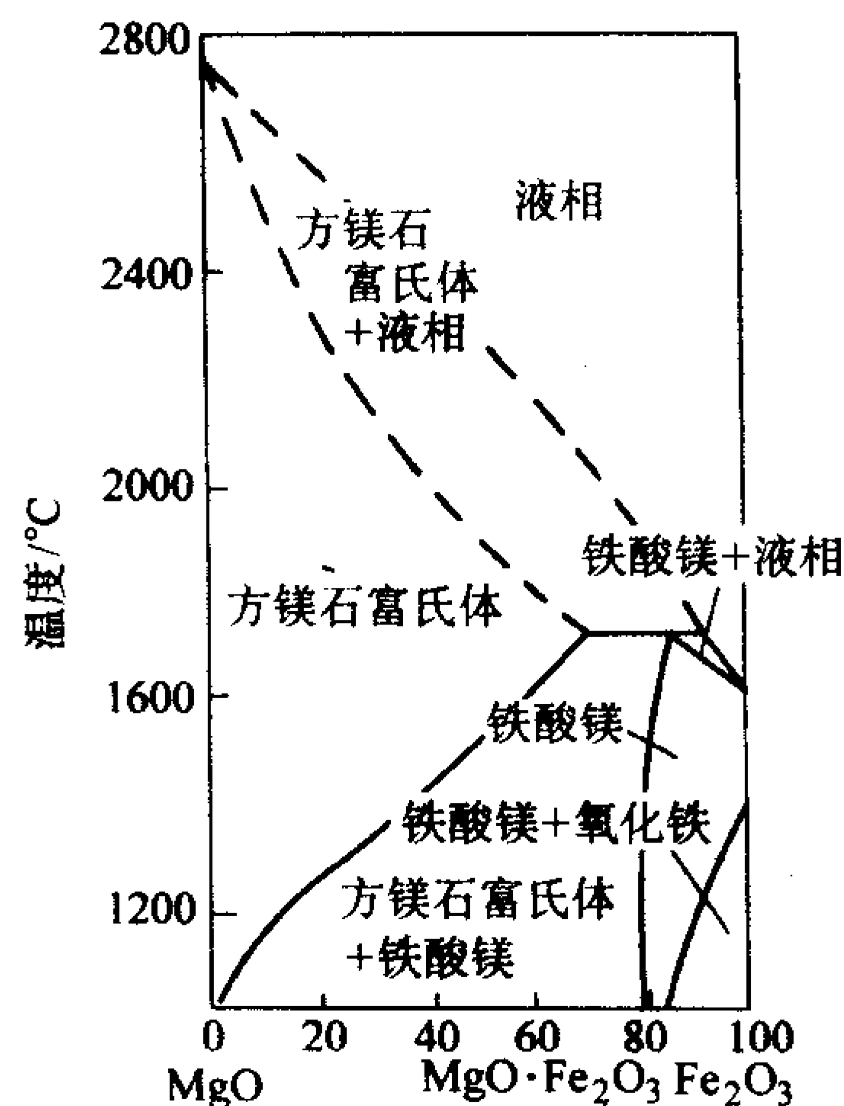


图 8.4-12　$MgO-Fe_2O_3$

3）$MgO-Fe_2O_3$、$MgO-Cr_2O_3$、$MgO-Al_2O_3$　系统中，R_2O_3 氧化物在高温下都部分地溶解在 MgO 中。图8.4-13表示这些氧化物在系统 $MgO-MgO·Al_2O_3$、$MgO-MgO·Cr_2O_3$、和 $MgO-MgO·Fe_2O_3$ 的溶解度-温度曲线。三种倍半氧化物在 MgO 的溶解度有以下顺序：$Al_2O_3 < Cr_2O_3 \ll$ 铁的氧化物。三者溶解度都随温度的提高而增加，而在1 000℃以下都很低。温度继续提高尖晶石在镁石中进一步溶解，而冷却时尖晶石相脱溶在方镁石颗粒内部，这是含尖晶石相的镁质耐火材料显微结构的特点。

应当指出，由于 Fe_2O_3 在 MgO 的溶解大大超过 Al_2O_3，Fe_2O_3 产生的危害可大大减少，甚至有时反而可显著提高其某些性能或有益于物料的烧结。可以想像得到，在宏观上均匀的物料仍存在着微观上的不均匀性而使得物系处于不平衡的过程，即 Fe_2O_3 首先熔化了，促进了物料的烧结，与此同时，也进行着 Fe_2O_3 在 MgO 中的不断溶解，当物系处于平衡时，形成了溶有 Fe_2O_3 的方镁石富氏体。大量的 Fe_2O_3（MF）溶解在方镁石中，提高了物系出现液相的温度，并减少其液相量。在高温烧成技术及设备尚无把握的情况下，为了获得烧结良好、高温性能卓越的镁质耐火材料，可以加入适量铁的氧化物。

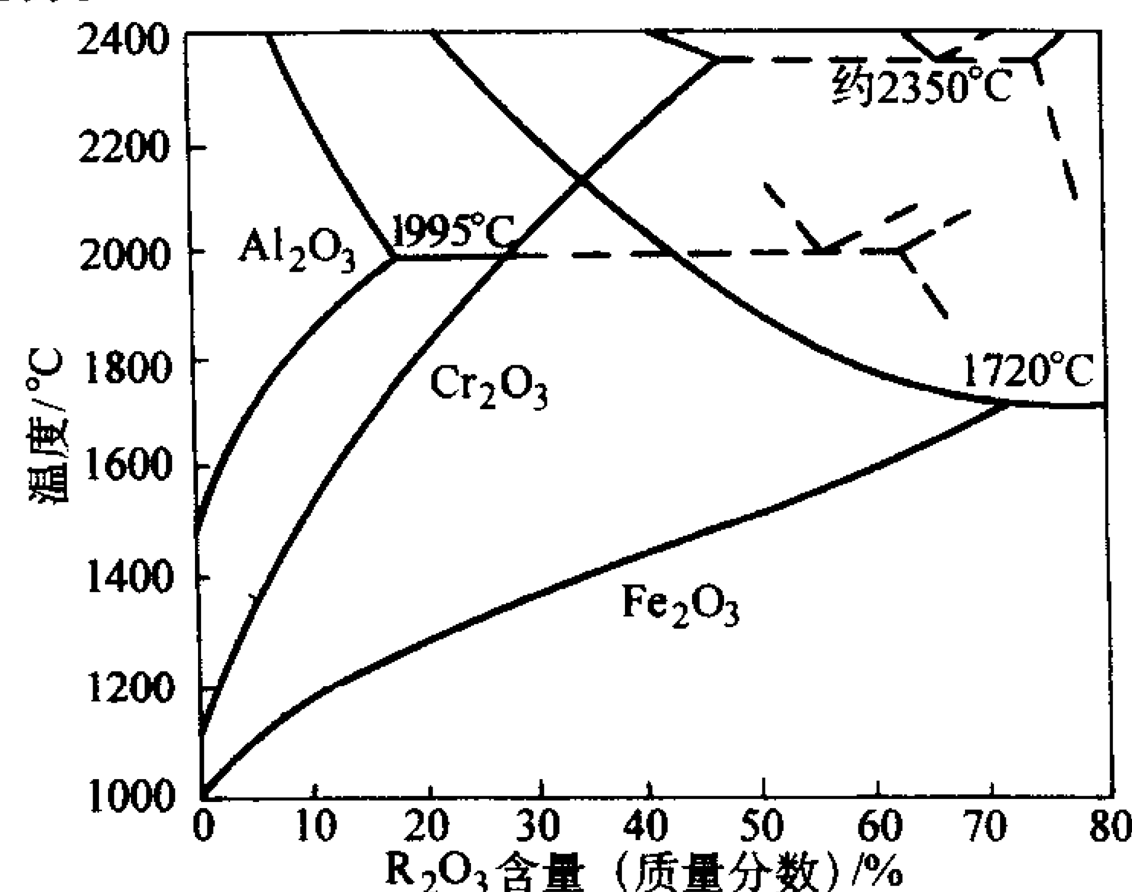


图 8.4-13　$MgO-R_2O_3$

3.3.3　三元系 $MgO-CaO-SiO_2$

本系统中高熔点的二元化合物有镁橄榄石（M_2S），其熔点为1 890℃；硅酸二钙（C_2S），熔点为2 130℃；硅酸三钙（C_3S），在1 900℃分解为 C_2S+C。

该系统中的三元化合物都是低熔的，这些化合物是透辉石（CMS_2），熔点为1 391℃；镁方柱石（C_2MS_2），熔点为1 458℃；钙镁橄榄石（CMS），在1 498℃不一致熔融；镁蔷薇辉石（C_3MS_2），熔点为1 577℃。

在该三元系统中，当析晶时，除生成方镁石外，究竟还生成哪些矿物，依 CaO/SiO_2 的大小而定，如表8.4-12所示。

表 8.4-12　C/S 比与生成矿物的关系

CaO/SiO_2 摩尔比	<1.0	1.0	1.0～1.5	1.5	1.5～2.0	2
CaO/SiO_2 质量比	<0.93	0.93	0.93～1.4	1.4	1.4～1.87	1.87
矿物	M_2S-CMS	CMS	CMS-C_3MS_2	C_3MS_2	C_3MS_2-C_2S	C_2S

系统中 CaO/SiO_2 对镁质耐火材料的影响很大，从生成矿物的熔点看，当 CaO/SiO_2（质量比）等于1.87时，此时能生成高耐火的矿物而不致显著降低镁质制品的耐火性能；当 CaO/SiO_2 <1.87时，由于低熔物的生成，出现液相的温度变低，严重影响镁质制品的耐火性能。

3.3.4 四元系统（$MgO-M_2S-C_2S-MA$）

图8.4-14表示四元系统 $MgO-CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 的一部分，即 $MgO-M_2S-C_2S-MA$ 相图。该相图又被 CaO/SiO_2 比值为1.0和1.5（物质的量之比）的两个固相面分为较小的三个小四面体，从左至右对应于组合①MgO、MA、M_2S、CMS；②MgO、MA、CMS和 C_3MS_2；③MgO、MA、C_3MS_2 和 C_2S。

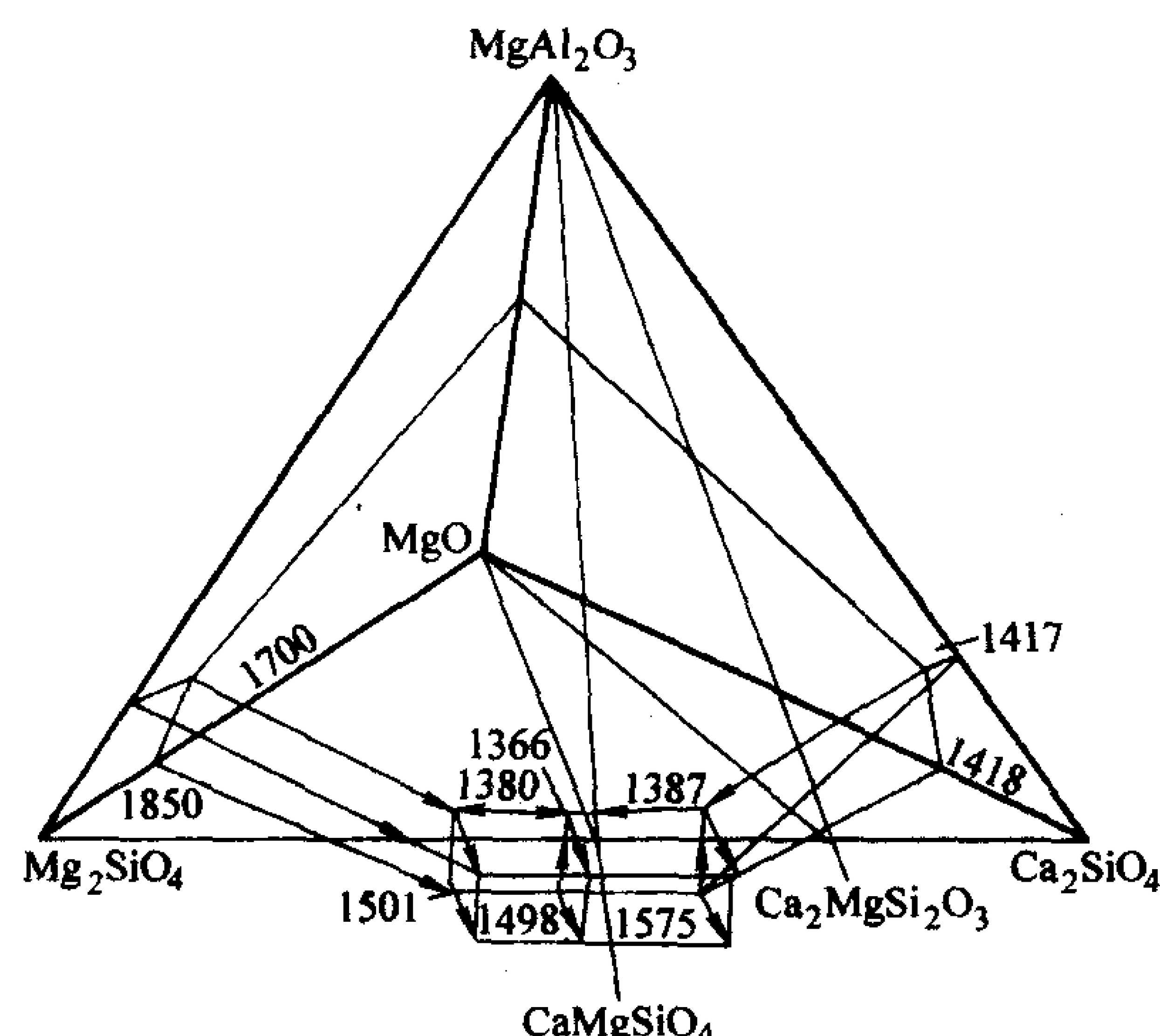


图8.4-14 $MgO-M_2S-C_2S-MA$ 系

随着温度的提高，这些组合中固相消失的顺序也可以由相图推断出来，就位于方镁石初晶区的组成而言，在高于开始熔化温度时与液相处于平衡的固相有：①MgO、AM、M_2S；②MgO、AM、C_3MS_2；③MgO、AM、C_2S。

在每种组合中的熔融关系存在两种可能性，这取决于通过混合物组成点和相图中MgO顶点的直线是交于MgO-MA共熔面上还是MgO-硅酸盐的界限曲面。在前种情况下，各组合中硅酸盐首先溶解而留下MgO、MA和液相；在后一种情况下，尖晶石首先溶解而留下MgO、硅酸盐及与之共存的液相。而在所有的组合中，方镁石是最后溶解的相。从这一点看，提高氧化镁的含量就能提高镁质材料的高温性能，当今世界各国在镁质耐火材料方面都趋向于减少杂质，提高MgO含量，采用高纯原料不是没有道理的。

3.4 镁质制品的显微结构

3.4.1 显微结构特点

从显微结构看，耐火制品不是均一物质，而是由不同的化学成分及不同结构的矿物组成的。在五元系统有关镁质耐火材料的相平衡中，化学成分中的 CaO/SiO_2 比决定了相组合的性质。各个相组合中的矿物大致可分为两大类，即高耐火矿物和低熔物。而这些相的分布和结合对耐火材料的性能起着重要的作用。其中一种为直接结合的概念。当采用高纯物料且在高温烧成的情况下，低熔物量少，形成所谓直接结合结构；但是大多数耐火材料烧成时总会有液相，即所谓液相烧结。在这种情况下，存在着两种可能的相分布和相结合，一种是液相包围了颗粒，形成陶瓷结合；一种是虽有液相，但不至包围耐火固相颗粒，而被排斥到颗粒的间隙中，这样液相就不会贯穿颗粒，从而也产生直接结合或者使固相颗粒间的接触增加。

3.4.2 结合相

镁质耐火材料的主晶相为方镁石，结合相中则经常以所谓的第二固相的耐火矿物为主，这时耐火材料的性能较好。若结合相为低熔点矿物为主，则性能就低劣。可以说，主晶相决定了镁质耐火材料高耐火、抗碱性渣、铁渣性能好的基本特点，而结合物的性质及其分布往往成为制品的薄弱环节，因而成为决定制品在使用中行为的关键。

1）硅酸盐　镁质制品可能存在的硅酸盐矿物有 C_3S、C_2S、M_2S 等。

以 C_3S 为结合物的镁质制品的荷重变形温度高，抗渣性好，但烧结性差。生产比较困难，假如配料不准或混合不均，结果在烧后得到的不是 C_3S，而是 C_2S 和CaO的混合物。由于 C_2S 的晶型转化和CaO水化，结果使制品开裂，故生产中应加以控制。

以 C_3MS_2、CMS为结合剂的制品荷重变形温度低，耐压强度小，不是有利的组成。

以 C_2S 为结合剂的制品烧结性差，但它有高的荷重变形。实践证明，只要有足够高的烧成温度就能获得良好的烧结制品，制造该类制品，能充分利用高钙镁石原料，但由于 C_2S 的晶型转化会引起制品开裂，所以生产时，当含量足够高时需加入 C_2S 的稳定剂。稳定剂一般为磷灰石。

以 M_2S 为结合物的镁质制品的烧结性也很差。尽管如此，由于制品的高耐火性和高荷重变形温度及足够高的耐压强度，而且没有如 C_2S 具有的有害的晶型转变，使得 M_2S 成为镁质制品较好的硅酸盐结合物。

以 C_2S 或 M_2S 为结合物的镁质制品之所以具有较高的荷重变形温度，是由于这些结合物的熔点及其与MgO所形成的低共熔物的熔融温度高，晶体的晶格强度大和高温下的可塑变形小，晶体颗粒呈针状和尖棱状提高了制品的抗剪应力能力的结果。

硅酸盐结合物在熔融前都不利于制品的烧结，这与硅酸盐的强硬晶格结构有关，此外硅酸盐（特别是 C_2S）存在于方镁石颗粒间形成分隔层，增加了镁离子的扩散阻力，阻碍方镁石的再结晶。

抗渣性主要取决于制品的组织结构和化学组成，特别是结合物的组成。在一般情况下，以CMS为结合物比以 C_2S 和 M_2S 为结合物的制品要致密些。但因前者熔融温度较后两者低，而且后两种化合物对碱性或铁质溶渣的化学稳定性高，所以，以 C_2S 或 M_2S 为结合物较之以CMS为结合物时制品的抗渣性更好些。

2）铁的氧化物和铁酸盐　在镁质耐火材料中，FeO溶解在方镁石中以（Mg·Fe）O形式存在，Fe_2O_3 则形成MF或 C_2F。MF或 C_2F 也能部分地溶解在方镁石中形成有限固溶体，Fe_2O_3 对方镁石烧结的促进作用比FeO显著，特别是在高温时更是如此。

C_2F 的熔点低，熔融物黏度小，且对镁石有良好的润湿能力也能部分的溶解在方镁石中活化方镁石晶格，因而以 C_2F 作为镁质耐火材料的结合物，在不高的烧制温度下就能制得致密而坚固的制品。但是，由于其熔点低和熔融后黏度小，使制品的耐火性特别是荷重变形温度大大降低，所以只有在特殊的使用要求下，才能采用 C_2F 作镁质耐火材料的结合相。

随温度的变化MF在方镁石中的溶解度波动很大，温度升高时，大量MF溶解到方镁石晶体晶格中去，温度降低时则以具有较弱的各向异性的枝状晶体和颗粒状包裹体沉析在方镁石颗粒的表面和解理裂纹中，MF在方镁石中的溶解随温度波动而变化时，有助于方镁石晶格的活化，因而有利于促进方镁石晶体的成长和制品的烧结。

MF在方镁石中溶解度随温度波动的剧烈变化，也会降低镁质制品的热震稳定性。此外，因温度波动所引起的MF在制品中的不均匀分布以及由MF在方镁石中的溶解而引起方镁石塑性的降低都是降低制品热振稳定性的因素。

铁氧化物的氧化和还原都伴随有较大的体积变化。气氛性质经常波动，就成为含铁量高的镁质制品损坏的一个重要

原因。因此，如果制品是在气氛性质经常变动的条件下使用，则其铁含量应加以限制。研究表明，镁质制品的铁含量不超过10%时，对制品的耐火性能和荷重软化点无显著影响。

3.5 提高镁质制品质量的途径

改善耐火材料质量的重要途径是提高制品的纯度，减少低熔物的数量，提高制品的密度和高温强度。高密度镁质耐火材料和高纯度直接结合镁质耐火材料是近年来国内外镁质耐火材料发展的重要趋向。

3.5.1 高纯原料、高压成形、高温烧成及其意义

耐火材料生产的一条基本经验是以精料为基础，即高纯度。熔剂杂质含量对炉衬砖的抗渣性和高温强度有很大的影响，并且直接影响炉衬的寿命。

高压成形的目的是提高制品的强度和密度，砖的密度越大，炉渣在砖内渗透就越困难。

高温烧成是在高纯原料的基础上，为达到充分烧结而采取的措施。可以在液相很少的条件下使砖中形成所谓直接结合结构，同时提高制品的密度，提高砖的高温强度。应当说，砖的高温强度的提高是由于杂质含量降低、高压成形和高温烧成等因素带来的综合结果。试验和经验表明，砖的高温强度可以预测砖的抵抗废钢磨损的能力。

3.5.2 制砖的组成

1）控制 CaO/SiO_2 比值　CaO/SiO_2 比值越小，镁质耐火材料中与主晶相方镁石共存的次晶相主要以钙镁橄榄石和铁蔷薇辉石等低熔点的矿物存在，提高 CaO/SiO_2 比，则存在硅酸二钙和硅酸三钙高熔点矿物，因此方镁石以外的次晶相对砖的高温强度有很大的影响。镁砖的 CaO/SiO_2 比值应当控制在获得强度最大值的最佳范围内，否则就会形成低熔点硅酸盐，使强度显著下降。从抗渣性来考虑，高的 CaO/SiO_2 值也是必要的，因为在转炉使用时，CaO/SiO_2 比高的镁砖对初期渣的抗浸蚀性更好。

2）减轻 B_2O_3 的熔剂作用　这是采用海水镁砂为原料带来的问题。

3）调整制品的矿物组成、提高产生液相的起始温度及减少高温时的液相量　采用高纯原料、高压成形、高温烧成固然能显著提高耐火材料的质量，然而这样往往受成本的约束。在提高质量上，具有现实意义的方法是了解低熔物的作用，从而去控制它，使其有害影响减轻。这可从两个方面着手：避免产生低熔物，即提高液相产生的起始温度以及减少高温时的液相量；控制液相分布，使高温时液相不致包围耐火固相颗粒，而被排斥在颗粒间隙中，这样液相就不会贯穿颗粒，从而使固相颗粒间接触增加，达到直接结合。

3.5.3 控制耐火材料的结构

所谓结构控制即是耐火材料中的物相分布控制。这一研究工作的实际意义是从所谓直接结合镁铬砖的出现发展起来的。当高温时，液相趋向往颗粒间隙移动，而不是包围颗粒，形成固相颗粒的直接结合。①对高温下含 MgO 和液相的镁砖中，为了使方镁石间的直接结合程度提高，或者使液相不致贯穿方镁石颗粒边界，加入 Cr_2O_3 是非常有利的；②对高温下存在二固相和液相的材料（如白云石砖、镁铬砖或铬镁砖），不同颗粒的结合比相同颗粒间的结合来得容易。因此，用尖晶石或 M_2S、C_2S 高熔点矿物作为次晶相对直接结合是非常有利的。

3.6 镁砖及镁硅砖

镁砖是碱性耐火材料中最主要的制品，耐火度高，对铁的氧化物、碱性炉渣及高钙熔剂具有良好的抗侵蚀性，因此在冶金炉窑中使用较多。镁砖有烧成镁砖和不烧镁砖之分。烧成镁砖的制造过程和其他耐火砖相同，但镁砖的烧成温度较其他砖种为高，一般为1 550～1 600℃，高纯制品的烧成温度为1 750℃，甚至更高。如果镁砂原料中 CaO 含量较高，砖料需困料，以消除 CaO 的有害作用，改善砖料成形性能。不烧镁砖除不经烧成工序外，其他工序和烧成镁砖大体相同。镁质不烧砖具有较长的历史，国外很早就采用化学结合的不烧镁硅砖，在平炉炉顶还出现过内外都加钢结构的不烧镁砖以提高高温强度。目前所应用的不烧镁砖，大致可分为两类：一类是碳结合不烧镁砖，如镁碳砖、焦油结合镁砖等；另一类是无机结合不烧镁砖，采用烧结或电熔镁砂做耐火骨料和粉料，结合剂可采用六偏磷酸钠溶液、水玻璃溶液或 $MgO\text{-}SiO_2\text{-}H_2O$ 等结合体系。这类不烧镁砖已获广泛应用，但是其最大的缺陷是高温性能较差，特别是荷重软化开始点较低，重烧线变化较大。

由于镁砖的基质结合成分主要是 $CMS\text{-}M_2S$ 系统，故其荷重软化温度不高，热振稳定性差，因此它的使用范围较窄。镁砖的一些重要性质主要取决于原料的特性、制品中所形成的矿物组成和显微结构，同时与制品的致密度有密切关系。普通镁砖主要用于炼钢用的平炉、电炉炉墙及炉底，要求具有良好的抗渣性能，砖的致密程度越高，气孔率越低，气孔直径越小，则相应地对熔渣侵蚀的抵抗能力越强。

镁硅砖是以方镁石为主要矿物组成，以镁橄榄石（$2MgO\cdot SiO_2$）作为基质结合的一种镁质耐火制品。镁硅砖用的原料主要是高硅型菱镁矿中含 SiO_2 量达5%～11%的高硅镁石。镁硅砖的性能和镁砖大致相同，但其荷重软化温度比镁砖高，约为1 600～1 630℃，抗渣性能也较好。镁硅砖的制造工艺与普通镁砖相同，但其烧成温度应提高到1 620～1 650℃。镁硅砖主要应用于平炉蓄热室的上层格子，还可以替代普通镁砖使用。

1）镁砖及镁硅砖的技术指标　镁砖及镁硅砖按理化指标可分为 MZ-91，MZ-89，MZ-87 和 MZ-82 四种牌号，其理化指标和尺寸允许偏差的现行国家标准见表 8.4-13 和表 8.4-14。

表 8.4-13　镁砖及镁硅砖理化指标（摘自 GB 2275）

项目	指标			
	MZ-91	MZ-89	MZ-87	MZ-82
$MgO/\% \geqslant$	91	89	87	82
$SiO_2/\% <$				5-10
$CaO/\% \geqslant$	3	3	3	2.5
0.2 MPa 荷重软化开始温度/℃ ≥	1 550	1 540	1 520	1550
显气孔率/% ≤	18	20	20	20
常温耐压强度/MPa	58.8	49	39.2	39.2
重烧线变化（1 650℃）/%	0.5	0.6		

我国某些耐火材料厂生产的高纯镁砖具有杂质含量少，机械强度高，抗碱性渣侵蚀性强等特点。用于玻璃池窑的蓄热室格子体等部位。其理化指标见表 8.4-14。

表 8.4-14　高纯镁砖理化指标

性能 \ 品牌及牌号		高纯镁砖		
		LMZ-97	LMZ-95	LMZ-92
MgO/%	≥	97	95	92
CaO/%	≤		2.0	2.0

续表 8.4-14

性能 \ 品牌及牌号		高纯镁砖		
		LMZ-97	LMZ-95	LMZ-92
SiO_2/%	≤	1.5	2.5	3.5
0.2 MPa 荷重软化开始温度/℃	≥	1 700	1 650	1 620
显气孔率/%	≤	18	18	18
常温耐压强度/MPa	≥	60	60	60
体积密度/g·cm^{-3}	≥	3.0	2.95	2.90

生产的电熔镁砖具有砖体结构致密、机械强度高、杂质含量少等优点，主要用于大型玻璃窑的蓄热室的高温区域等部位。其理化指标见表 8.4-15。

表 8.4-15　电熔镁砖理化指标

性能 \ 品牌及牌号		电熔镁砖	
		LDZ-97	LDZ-95
MgO/%	≥	97	95
CaO/%	≤	1.5	2.0
0.2 MPa 荷重软化开始温度/℃	≥	1 700	1 700
显气孔率/%	≤	16	18
常温耐压强度/MPa	≥	65	60
体积密度/g·cm^{-3}	≥	3.05	3.0
热振稳定性（950℃，风冷）/次	≥	20	20

生产的镁橄榄石砖具有较高的荷重软化温度和良好的高温蠕变性，对碱金属氧化物的侵蚀有较强的抵抗能力，是玻璃窑蓄热室格子体用镁铬砖的替代产品。其理化指标见表 8.4-16。

表 8.4-16　镁橄榄石理化指标

性能 \ 品牌及牌号		镁橄榄石砖	
		LMG-60A	LMG-60B
MgO/%	≥	60	60
SiO_2/%	≥	20	20
0.2 MPa 荷重软化开始温度/℃	≥	1650	1600
显气孔率/%	≤	20	21
常温耐压强度/MPa	≥	40	35
体积密度/g·cm^{-3}	≥	2.70	2.65
热振稳定性（950℃，风冷）/次	≥	10	7

2）镁质及镁硅质铸口砖　镁质及镁硅质铸口砖按理化指标分为 MK-85 和 MK-80 两种牌号。其理化指标见表 8.4-17。

表 8.4-17　镁质及镁硅质铸口砖理化指标（YB416—80）

项目		指标	
		MK-85	MGK-80
MgO/%	≥	85	80
SiO_2/%			5～10
CaO_2/%	≤	2.5	2.5
0.2 MPa 荷重软化开始温度/℃	≥	1 450	1 450
显气孔率/%	≤	23	23

4　镁钙耐火材料制品

4.1　镁钙系耐火材料抗水化方法

近几年来，炼钢技术日益向高级化和洁净化方面发展，加之炉外精炼和连续铸钢并伴随高温出钢等新工艺的不断涌现，使炼钢用耐火材料的工作环境日趋恶劣，从而要求耐火材料不仅具有优良抗高碱性渣侵蚀的能力，而且还必须具有优异的化学稳定性和良好的高温使用性能，以满足各种苛刻的使用条件，另外，随着对杂质含量低的洁净钢需求日益增加，人们还希望耐火材料具有一定洁净钢水的能力。因此，在这种形势下，热力学稳定性好和抗碱性渣侵蚀性强的石灰质耐火材料逐渐引起国内外的普遍重视，加之其所具有净化钢水的独特特性，使其成为现代钢铁工业不可缺少的耐火材料，具有广泛的开发应用前景。

CaO 为 NaCl 型结构，立方晶系，面心立方点阵，$Fm3m$ 空间群，CaO 晶格常数 a_0 = 0.481 06，密度 3.346 g/cm^3，CaO 熔点 2 572℃，是高熔点氧化物，其热膨胀系数小，高温蒸气压低，具有良好的耐结构剥落性和炉渣浸润性。另外，CaO 与炉渣组分反应，可生成高熔点物质 C_2S 和 C_3S，提高炉渣熔点和黏度，在工作面上形成渣覆盖层，阻止了渣液进一步侵蚀，从而改善材料的抗渣性。CaO 还具有很强的化学活性，容易与钢液中的 S、P 等杂质反应，使其转移到沪渣中，具有除杂质和净化钢液功能，这是其他耐火材料无法比拟的显著特性，是冶炼洁净钢和特殊钢最佳的耐火材料，对钢液有净化作用。

概括起来，含氧化钙质耐火材料有以下的优点。

耐火度高，纯氧化钙材料的熔点约为 2 570℃，在高温下，氧化钙饱和蒸气压比其他的碱性氧化物低。

碱度高，氧化钙质耐火材料无疑比其他任何的耐火材料的碱度都要高，因而在冶炼操作中的抗侵蚀性和抗渣性能有明显的优势。

氧化钙矿源极其丰富，容易就地取材，比如石灰石、白云石等都是氧化钙主要原料。

尽管有这样优良的材料特性，但是因为易水化，所以给含钙原材料的处理和储藏带来困难，不解决这些问题，它就无法作为炼钢用耐火材料而推广，因此，氧化钙质耐火材料最大的难题就是抗水化性的提高。近些年来国内外学者对这一问题进行了较为广泛的研究，并开发出了许多改善含钙系耐火材料水化问题的方法。提高氧化钙质耐火材料的抗水化性可以分为几种情况来分析，比如原料处理、工艺控制、密封包装等方法。

4.1.1　表面改性方法

表面改性方法的实质就是通过化学和物理方法对氧化钙材料的表面进行处理，在具有很高活性的氧化钙材料的表面覆盖上一层或者是通过反应生成一层相对稳定、不易发生反应的物质，从而达到保护的目的。表面覆盖法主要包括无水有机物表面覆盖、无机薄膜包裹、酸性溶剂处理、碳酸化处理等。

（1）无水有机物表面改性

无水有机物表面改性方法主要是采用有机溶液对含钙系耐火材料表面进行适当的处理，从而减小了游离 CaO 与水分接触的机会，达到提高抗水化性的目的。这种防水化处理方法不仅抗水化效果明显，而且还具有工艺简单和操作方便等优点。

通常所使用的有机溶液有焦油、沥青、脂醇类以及各种树脂，其中焦油沥青处理白云石制品早就已广泛应用于实际生产中，并取得了良好的抗水化效果和使用效果。但由于焦油沥青浸渍的白云石制品在生产和使用过程中会造成较大的

环境污染，因此目前已经逐渐被其他产品代替。近几年来，人们提出用有机硅化物对含钙系耐火材料表面进行处理的方法，其原理是使有机硅化物处理过的含钙系耐火熟料表面会均匀附着一层有机硅化物，在一定的温度下，可使这些有机硅化物中的Si—OH基、Si—H基等产生脱水集合，在熟料表面形成具有三次硅氧烷结合（O—Si—O）的薄凝胶膜，因此阻止了外界水分与熟料表面的游离CaO接触，大大提高了熟料的抗水化性能。用该方法处理过的含钙系耐火熟料进行抗水化测试，结果表明水化增重率降低到0.1%以下，与未处理过的熟料相比，其抗水化性能有较明显的提高。

（2）耐火性无机薄膜表面改性

这种含钙系耐火熟料的防水化方法与无水有机物表面包覆的方法相似，都是采用在游离CaO和外界水分之间生成一层隔离膜的方式来提高熟料的抗水化性能。目前，耐火性无机薄膜表面包覆的方法一般可以通过两种途径来实现：一种途径是用酸性溶剂对含钙系耐火熟料表面进行处理；另一种途径是用CO_2对含钙系耐火熟料进行碳酸化处理。

1）酸性溶剂处理　酸性溶剂表面改性方法是提高含钙系耐火材料性能简便易行的一种途径。它所采用的酸性溶液一般有磷酸、硫酸、草酸以及碳酸，这些酸性溶液都可以与含钙系耐火熟料表面的游离CaO反应，生成难溶或微溶的酸性化合物，并附着在熟料表面，从而起到稳定表面游离氧化钙的作用。

但是，这种改善镁钙系耐火熟料抗水性能的方法往往会带来一定有害杂质，如S、P等，对钢水造成一定程度的污染，而且在施工过程中包裹层容易脱落，造成熟料的抗水化性能降低。

2）碳酸化处理　酸性溶剂表面处理方法虽然对改善CaO的抗水化性有一定效果，但是还不能彻底解决CaO水化问题，而且还具有污染钢液和降低材料高温使用性能等缺点。为此，碳酸化方法以其更为优良的改性效果和不污染钢液特性逐渐成为人们研究的重点。

这种方法的抗水化机理并不复杂，主要通过在CO_2气氛下对镁钙系耐火熟料进行加热处理，使熟料表面的游离CaO与CO_2发生下列反应：



$$CaO + CO_2 \longrightarrow CaCO_3$$

把表面游离CaO转变为稳定的$GaCO_3$，从而在熟料表面形成一层碳酸钙薄膜。碳酸钙薄膜的形成降低了熟料内部CaO与外界水分接触的机会，因此大大提高了熟料的抗水化性能。

4.1.2　加入添加剂的方法

加入添加剂这种方法的实质其实也是促使材料的表面生成一层不容易水化的物质，从而达到抗水化的目的。很多学者在研究过程中，往往对于通过化学反应而生成的保护膜更看好，他们并不通过物理的喷涂等方法，而是加入添加剂使得材料在制备过程中通过化学反应在表面生成覆盖层。

加入添加剂来改善含钙系耐火材料的抗水化性能是研究人员长期以来普遍采用的一种抗水化途径。对于添加物提高含钙系耐火熟料抗水化性能的机理，一般可以归纳为两种：第一种是在烧结过程中，所加添加物在较低温度下生成液相，促进了烧结和晶粒的发育，从而达到提高含钙系耐火熟料抗水化性能的目的；第二种是添加剂在高温煅烧过程中与MgO或CaO生成固溶体，造成晶格缺陷，从而促进了物料烧结和晶体发育，有利于提高含钙系耐火熟料的抗水化性能。

1）生成液相为主的添加剂　由于含钙系耐火材料的烧结几乎是无液相参加的烧结，为了改善烧结，提高含钙系耐火熟料的抗水化性能，人为的引入某些添加剂，一方面使其在较低温度下生成液相，加速烧结致密化进程，促进了CaO晶粒的发育和生长；另一方面液相对CaO的良好润湿性，不仅有利于方钙石在张力的作用下进行晶粒重排，形成一种网络结构，而且液相冷却后形成的玻璃相物质也阻碍了水蒸气向颗粒内部的扩散，从而改善了含钙系耐火熟料的抗水化性。

这种添加剂一般有Al_2O_3、Fe_2O_3、TiO_2等氧化物、以及CaF_2、$MgCl_2$等盐类。研究发现添加剂Al_2O_3可使白云石坯在1 100～1 150℃就产生液相，液相的存在有力的促进了生坯的烧结和晶粒的发育，从而得到了高体密、大结晶的烧结熟料。对镁钙系耐火熟料进行显微观察，发现熟料中的晶粒发育良好，CaO均匀分布在方镁石所形成的网络结构中，同时还有少量的C_3A和其他微量含CaO的相填充在CaO晶粒中间；而在没有添加Al_2O_3的烧结熟料中，晶粒发育较差，而且在晶粒之间存在较大空隙。国外有人很早就氧化钛添加剂对氧化钙抗水化性能的影响做了研究，测试结果表明，没有加入氧化钛的氧化钙制品开口气孔率约是15%左右，而加过氧化钛的氧化钙试样开口气孔率为1%～1.5%，抗水化性能也大幅度提高。

由于这种添加剂的加入通常会使白云石坯体在较低温度下就生成液相，且随着温度的升高，所产生的液相量也将大大增多，从而会对镁钙系耐火熟料的高温性能造成一定程度上的损害。另外，添加剂的存在也会对钢液产生一定程度的污染，因此在生产中只能少量添加。

2）形成固溶体为主的添加剂　这种添加剂自身的熔点高，其性质与CaO、MgO相似，因此它们的作用机理不是在较低温度下生成液相，而是在较高温度下与MgO、CaO发生固溶反应，因而不会对白云石耐火材料的高温性能产生很大损害。同时，由于固溶于CaO、MgO晶粒的添加物使CaO、MgO晶格发生畸变，造成晶格缺陷，活化了晶格，从而促进了CaO、MgO晶粒的发育、长大；同时，该添加物的加入还起到增加CaO、MgO之间固溶度的作用，有利于提高镁钙系耐火熟料的抗水化性能。

3）洁净添加剂　加入添加剂通常降低熟料的高温性能，为此人们选择了$Ca(OH)_2$作为添加剂。这种同组分的添加剂不仅不引入其他杂质，而且它的作用机理也与传统的添加剂不同。试验结果表明在烧结过程中，$Ca(OH)_2$不是以低熔相或固溶体的形式存在，而是通过在低温下分解为活性CaO微粒，这些微粒的存在一方面可以改变轻烧粉末的团聚结构，改善了镁钙系耐火熟料显微结构，使CaO、MgO呈均相间分布；另一方面，这些微粒还可有效填充较大氧化镁和氧化钙晶粒之间的间隙，使熟料的气孔尺寸和总气孔率同时减小。通过对烧结熟料的光学显微观察，可以发现熟料中的CaO晶粒发育较好，且基本被连续分布的MgO晶粒所包裹，同时所含有的气孔数量较少，且都为小气孔。因此，添加$Ca(OH)_2$对熟料的烧结性能和抗水化性能有明显的改善。

4.1.3　活化烧结

除了以上所涉及的物理和化学方法之外，还有就是单纯的从工艺角度出发来思考的，比如热处理的气氛，工艺中的混料顺序，高温时的保温时间等等。有的学者提议用烧结法，烧结法主要的机理就是设法使晶粒长大，进而减小粒界面积。良好的烧结一方面有利于坯体致密化和气孔率降低，从而减小了外界水分向含钙材料内部扩散的通道；另一方面促进了CaO晶格的发育，使其水化活性得到一定程度的降低，因此提高它的烧结质量成为改善其抗水化性能的一种有效途径。为了促进白云石的烧结，人们先后提出了二步煅烧和消化等活化烧结方法。

综上所述，以上各种防水化方法都能不同程度的改善了镁钙系耐火材料的水化问题，但从实际防水化效果来讲，碳酸化改性无疑是最为理想的一种方法，它不但可以显著提高

含钙系耐火材料的抗水化性能，而且又不会对钢液造成任何污染。因此，碳酸化表面改性方法将有可能成为解决镁钙系耐火材料水化问题的主要途径。

4.2 镁钙砖

镁钙砖是以方镁石为主要矿物组成，硅酸三钙和硅酸二钙作为结合物的镁质耐火材料。它与普通镁砖相比，CaO 的含量较高。

镁钙砖的主要结合相矿物 C_2S 有 α、α′、β 和 γ 型四种变体。约在 675℃以下，当 β 型转变为 γ 型时，体积增加 10%，而导致砖体粉化，因此保持 C_2S 的稳定是必要的，无论对镁钙砖的生产或使用都有重要意义。有两种阻止上述晶型转变的方法，一种是急冷的方法，使其高温态 β 型保持下来，一种是固溶体法，在配料中加入 0.25% B_2O_3 或 1% 的 P_2O_5 或 Cr_2O_3 稳定剂。Fe_2O_3 则促进粉化作用。镁钙砖的理化指标列于表 8.4-18。

表 8.4-18 镁钙砖理化指标

MgO/%	CaO/%	SiO_2/%	CaO/SiO_2	荷重软化点/℃	耐压强度/MPa	热振稳定性/次	气孔率/%
83.44	8.05	3.48	2.31	1 700	102	3	10
85.64	7.59	2.83	2.68	1 680	106		18

镁钙砖的热振稳定性较差，易崩裂，而其他性能均很优越。

4.3 与白云石质耐火材料有关的物系

以白云石作为主要原料生产的碱性耐火材料称为白云石质耐火材料。按其化学矿物组成，白云石质耐火材料可分为两大类。

含有游离 CaO 的白云石质耐火材料，矿物组成位于 MgO-CaO-C_3S-C_4AF-C_2F，因其组成中含有难于烧结的活性的 CaO，极易吸潮粉化，故又称为不稳定的白云石质耐火材料。

不含游离 CaO 的白云石质耐火材料，其矿物组成为 MgO、C_3S、C_2S、C_4AF、C_2F。组成中 CaO 全部呈结合态，不会因水化而粉化，因此也称稳定性或抗水化白云石质耐火材料。

白云石质耐火材料主要应用在碱性氧气转炉中。从化学组成看，经历了杂质由高到低的阶段，在工艺上由不烧到轻烧至高温烧成。目前普遍的倾向是发展低杂质含量，高 CaO 含量的合成白云石砖。近年来，伴随着氧气顶吹转炉炼钢的迅速发展，我国白云石质耐火材料也得到迅速的发展，新品种新工艺不断出现，如振动成形砖、轻烧真空油浸砖、合成镁白云石砖及烧成油浸白云石砖等，均成功地使用在转炉上，大大提高了炉龄。

与白云石质耐火材料有关的物系如下所述。

4.3.1 CaO-MgO 混合物

白云石的成分为 $MgCa(CO_3)_2$。煅烧时，逸出二氧化碳，产物为氧化钙和氧化镁的混合物。在这个混合物中的氧化钙比氧化镁要活泼，因此补炉用的烧结白云石粉化，首先是由于氧化钙而不是氧化镁引起的。如果煅烧过的白云石和二氧化硅或氧化铁一同加热，则氧化钙首先和它们作用。

4.3.2 二元系

1) CaO-MgO 系 如图 8.4-15 所示两者的低共熔点为 2 300℃，因此整个系统的混合物是以其高耐火性为特征。CaO 和 MgO 两者具有一定的互溶性。在共熔温度 2 300℃时，以方镁石为主的固溶体溶有 CaO 7%，以 CaO 为主的固溶体含 MgO 17%。温度下降，彼此间的溶解度降低。这种溶解作用降低了 CaO/SiO_2 比值，引起相组成的变化，并降低其高温性能和高温强度。

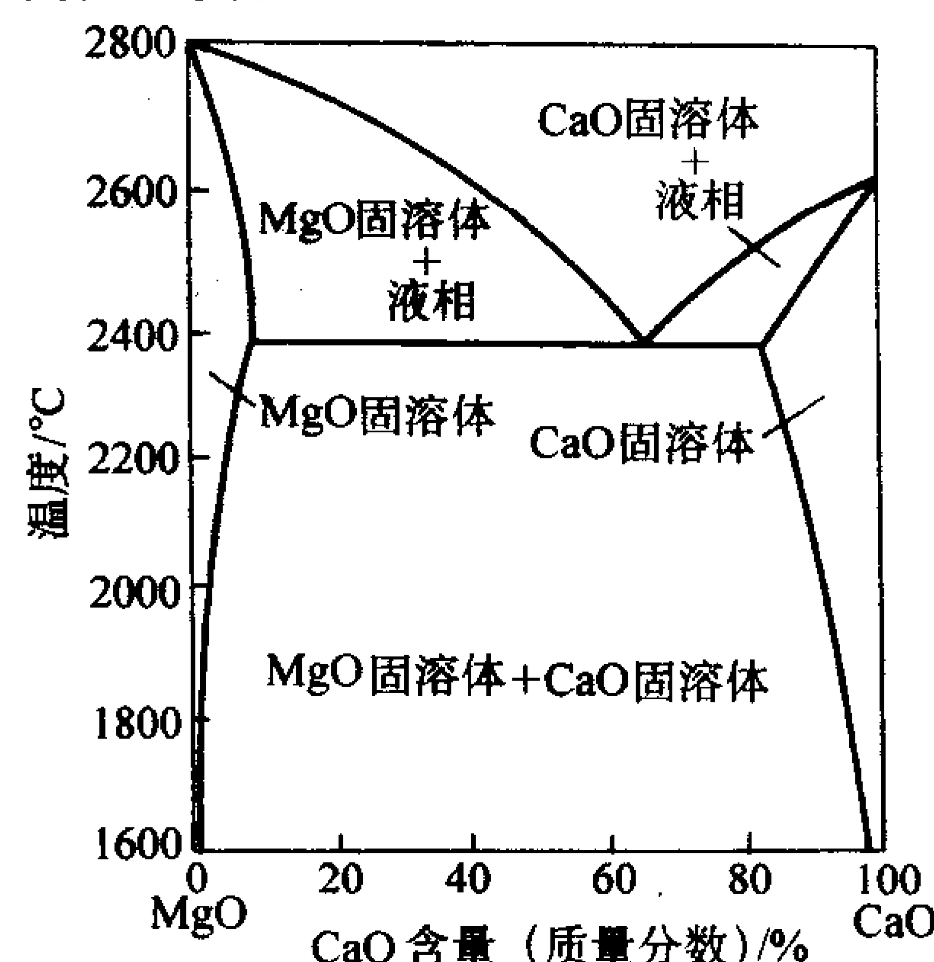


图 8.4-15 CaO-MgO 系

2) SiO_2-CaO 系 该系统（如图 8.4-16）比较复杂，其中 CaO-C_2S 系包括对于耐火材料工艺有重大意义的许多组成以及用于了解碱性炉渣构成的许多组成。系统有三个化合物，即 CS、C_2S、C_3S。在熔化曲线上没有 C_3S 出现，而只有 CaO 和 C_2S 的最低共熔点 2 050℃。C_3S 在 1 900℃时，已按下式反应分解：$C_3S \longrightarrow C_2S + CaO$，所以 C_3S 只能由复杂的多元熔融物得到。

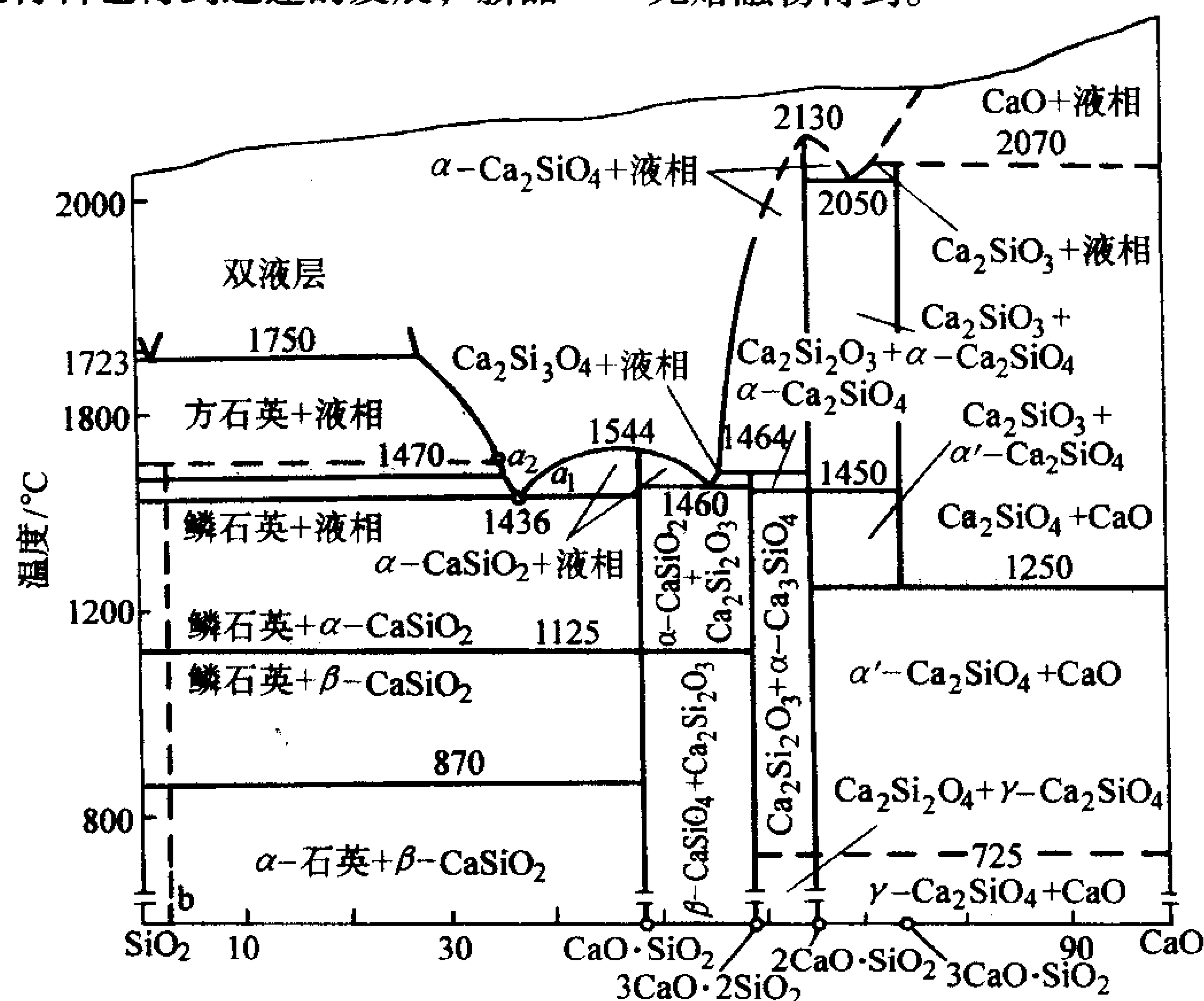


图 8.4-16 SiO₂-CaO 系

3）CaO-Fe_2O_3 系　该系见图 8.4-17，白云石在炼钢炉中无论是作为炉渣的组成或炉衬都会与氧化铁反应，通常生成两种化合物 C_2F 和 CF，C_2F 经常同 C_4AF 以固溶体存在。C_2F 和 CF 的熔点大约分别为 1 435℃和 1 200℃，所以氧化铁甚至对纯的白云石也有强烈的侵蚀作用。

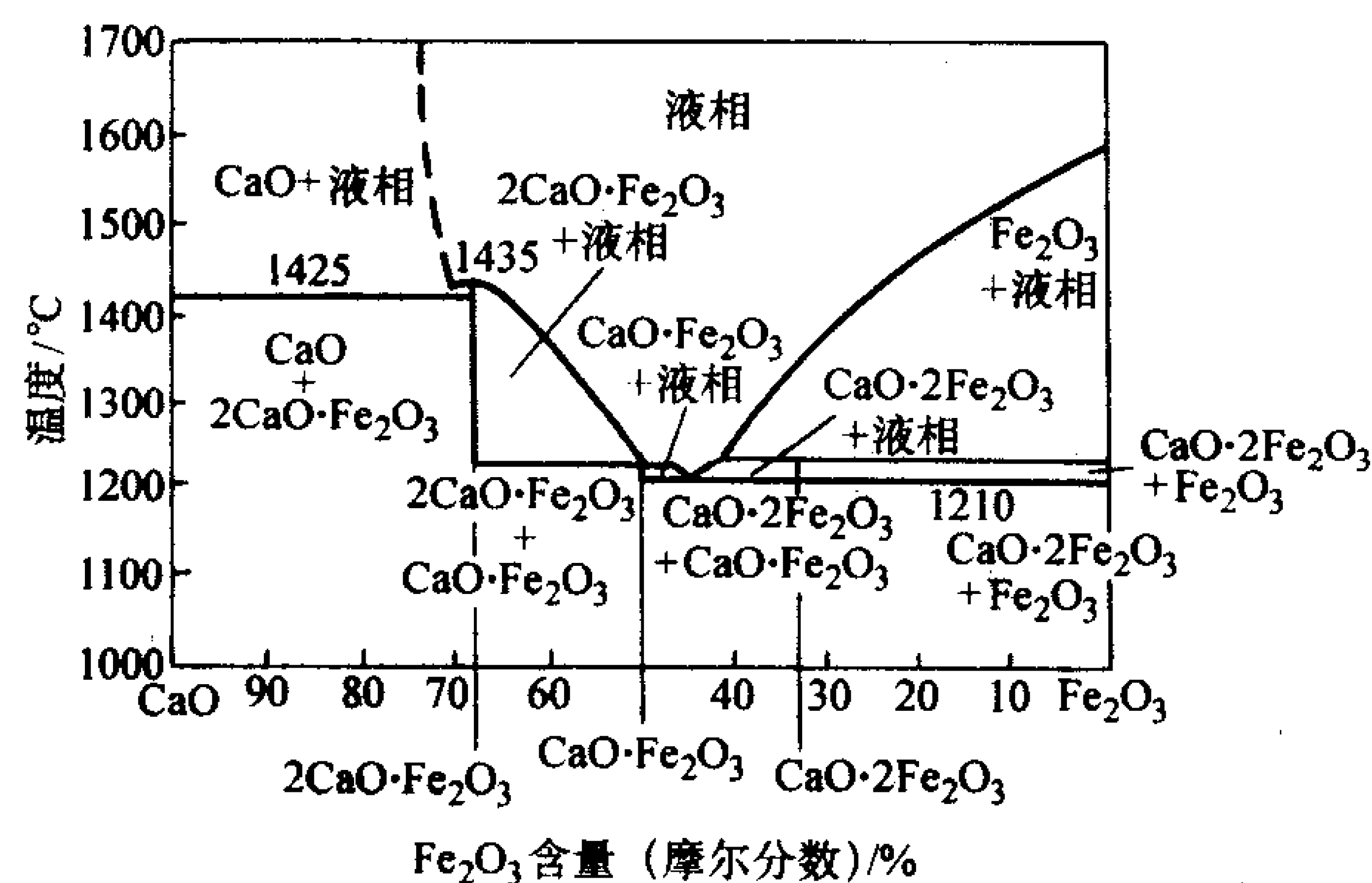


图 8.4-17　CaO-Fe_2O_3 系

4.3.3　三元系

1）CaO-MgO-SiO_2 系　本系统中直接靠近 MgO 和 C_3S 连线的区域是特别有价值的。石灰含量大于这根连线的组成，其成分中应含有游离石灰，耐火度非常高。

2）CaO-Al_2O_3-SiO_2 系　图 8.4-18 中三钙硅酸盐吸收氧化铝后耐火度降得快，因此白云石砖和黏土砖在温度高于 1 300℃下长期互相接触是非常危险的。无疑地，要求白云石砖内氧化铝含量应尽可能降低。

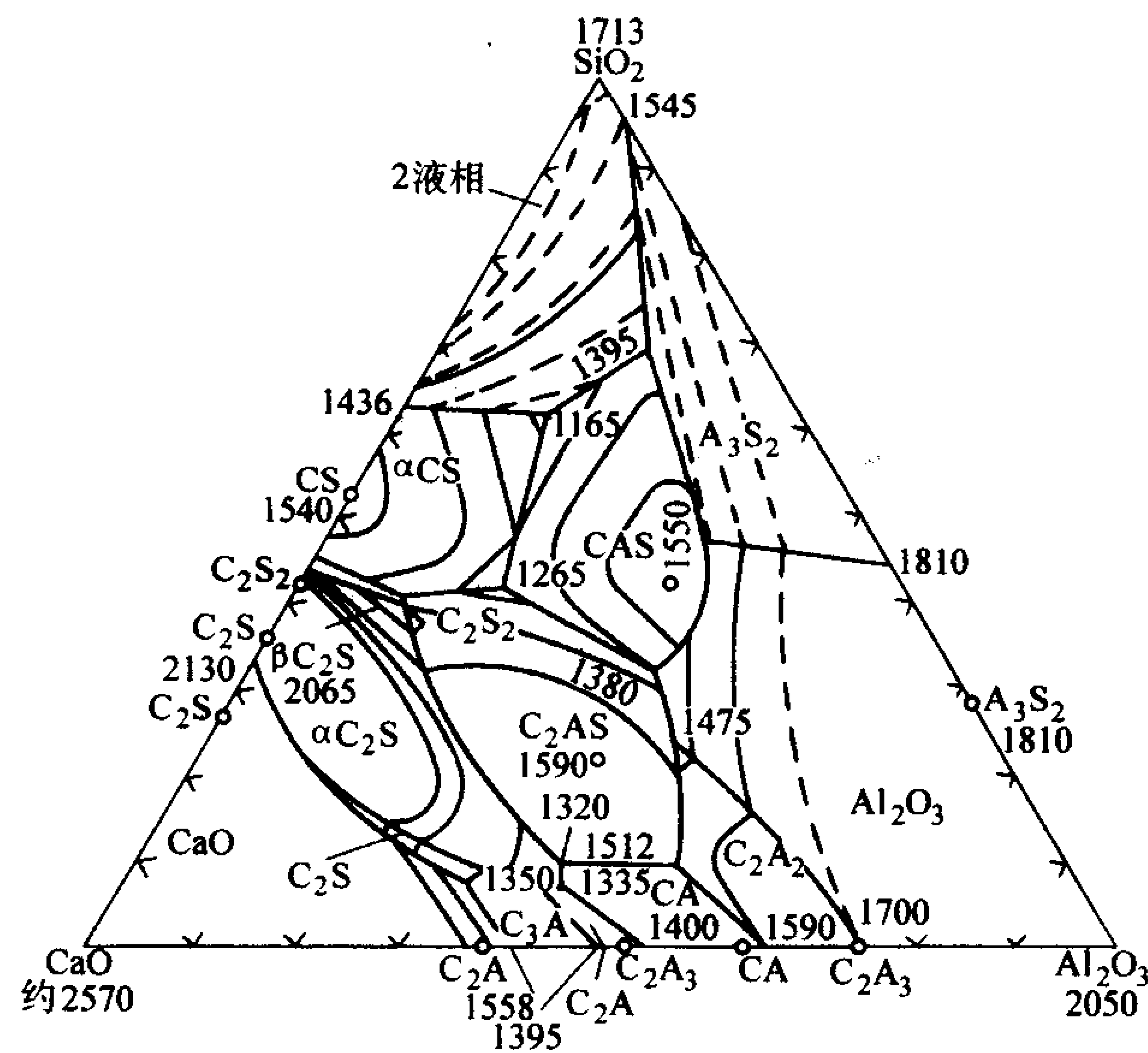


图 8.4-18　CaO-Al_2O_3-SiO_2 系

3）CaO-MgO-Al_2O_3 系（图 8.4-19）　氧化铝甚至对纯的煅烧白云石也有显著的"稀释"作用。但是在此系统中可以将大约含有等量石灰、氧化铝以及约 5% MgO 的共晶混合物用作易熔炉渣，这种渣在与炼钢碱性炉衬接触时，对后者的侵蚀较小，因为熔渣吸收少量氧化镁就会凝固。

应当指出，实际生产条件下，白云石耐火材料是更加复杂的多元体系。

4.4　白云石砖

白云石砖主要可分为三种，即烧制的半稳定砖、烧制的稳定砖和不烧的沥青结合的白云石砖。

4.4.1　焦油白云石砖

焦油白云石砖是以烧结白云石为主要原料或者再加入适量镁砂并以焦油沥青或石蜡等有机物作结合剂而制成的。焦油白云石制品中 CaO 经高温煅烧后，化学活性比较稳定，与水的化学反应较低温烧结 CaO 要慢一些。但是当焦油白云石砖存放于空气中时，由于长时间与空气中的水分接触，水化反应仍然不可避免。此外，在一定温度下，氧与焦油作用，亦能排出水及 CO_2，增加水化的可能性。水化反应与许多因素有关，并且随着温度的升高而加速进行。水化后的 $Ca(OH)_2$ 直到 580℃才放出水分，也就是说，在 580℃以下 CaO 总是从周围空气中吸收水分，其反应如下。



$$Ca(OH)_2 \rightarrow CaO + H_2O$$

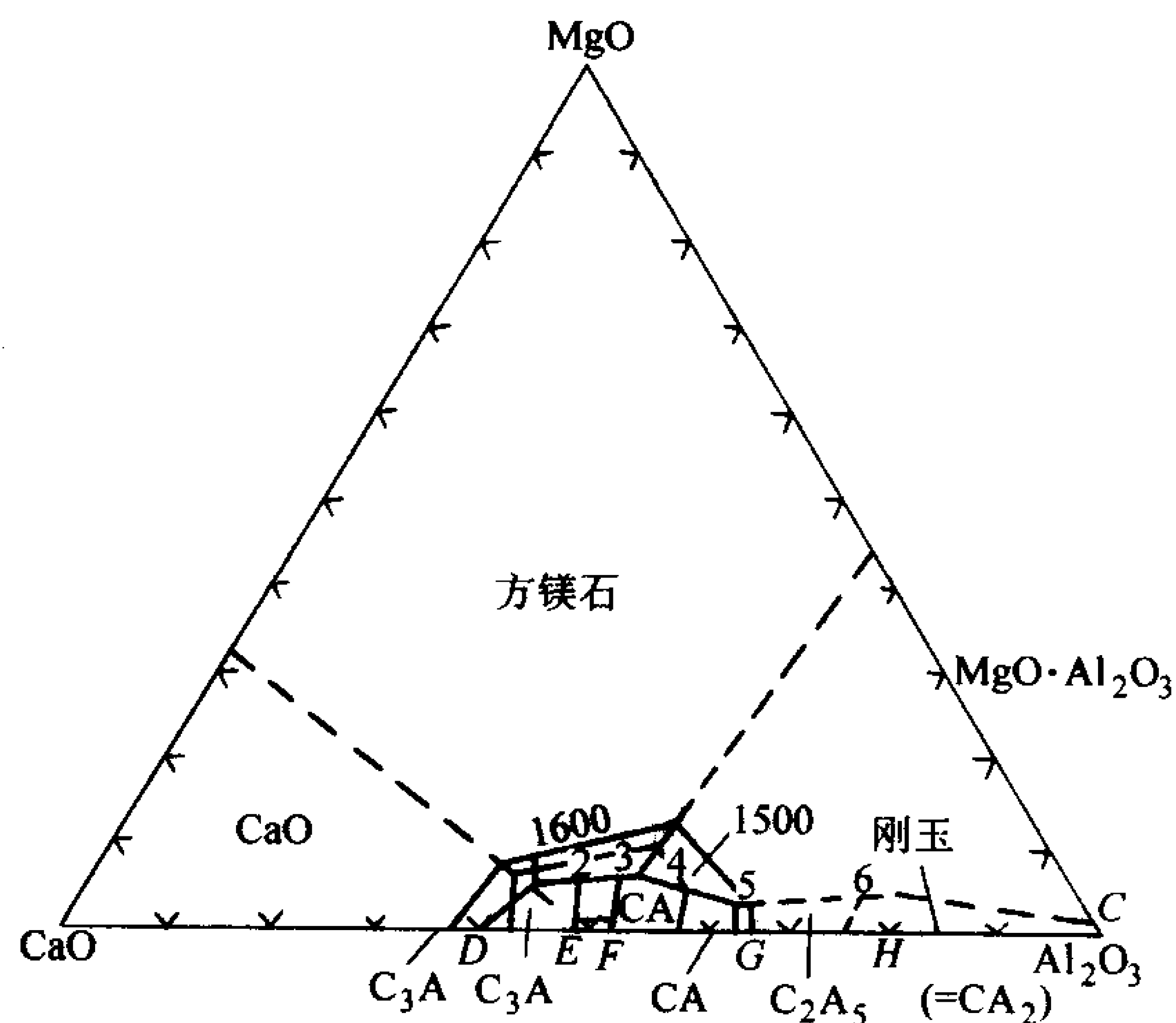


图 8.4-19　CaO-MgO-Al_2O_3 系

白云石的水化会给炉衬带来极为不利的影响，归纳起来有如下几方面。

体积膨胀，破坏了砖体结构。CaO 的相对密度为 3.40，而 $Ca(OH)_2$ 的相对密度为 2.343，白云石水化后体积密度降低 1/3，砖体因膨胀而松散，强度降低，必然会降低炉衬对钢水及熔渣的冲刷和侵蚀作用的抵抗能力。

水化作用降低炉衬的含碳量。水化后经烘炉的炉衬，当温度达到 580℃时放出水分。这部分水与炽热的碳相遇而使碳氧化，因而降低炉衬的含碳量及强度。

阻碍碳素的石墨化，碳素只能以无定形状态存在。无定形碳的开始氧化温度比石墨低 200℃，燃点低 200℃以上，因此在使用过程中无定形炭易被氧化而烧掉，严重降低了炉衬的抗渣性。

目前国内外解决焦油白云砖水化的主要措施如下。

在制品表面，涂一层焦油或沥青，或用聚乙烯薄膜包裹以隔绝大气。涂抹焦油的制品存放 1 个月，其外观、色泽未变化，依然完好。

在煅烧白云石熟料时加入矿化剂。其原理是使加入物与游离的 CaO 作用生成 C_4AF、C_2F、C_3A 等低熔化合物，包裹在方镁石和氧化钙周围，从而防止 CaO 水化。

美国、日本、加拿大等国曾加入氧化铁皮生成 C_2F，前苏联则是加入 C_3A 含量高的氧化铝渣来防止白云石砖的水化。

对白云石砖都进行热处理，并以焦油沥青浸渍。

4.4.2　半稳定白云石砖

用半稳定白云石砂生产的砖，多为烧成浸渍制品。主要用粉碎的优质煅烧白云石与沥青/焦油混合，在高压下成形的致密的砖，一般是在隧道窑中烧成，产品冷却后用沥青/焦油浸渍以延长储存时间。虽然制造程序看来简单，但比镁砖的制造遇到的问题要更多，因为它相当容易水化，随之产生开裂，而且需要缓慢而均匀地除去从结合剂中形成的碳。

例如，已经发现，在碳烧掉之后，由于助熔剂的形成而使收缩大大加快。这说明如碳的去除不均匀，可能引起不一致的收缩以至开裂。

半稳定白云石砖的理化性能指标见表 8.4-19。

表 8.4-19　半稳定白云石砖的理化性能指标

砖型	化学组成/%						
	灼减	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	杂质
MC48	0.85	1.58	0:44	1.83	20.46	74.84	3.85
MC47	0.77	1.64	0.41	1.53	20.60	75.05	3.58
MC46	0.66	1.64	0.56	1.44	21.50	74.02	3.64
MC49	0.69	1.64	0.54	1.41	21.16	74.56	3.69

砖型	物理性能				
	常温耐压强度/MPa	气孔率/%	体积密度/$g \cdot cm^{-3}$	荷重软化开始温度/℃	热振稳定性
MC48	41.44	112.1	3.02　3.05	1 650　1 660	
MC47	69.69	11.1	3.08　3.12	1 700　1 680	
MC46	63.45	11.1	3.11　3.01	1 730　1 720	3 次
MC49	73.00	12.0	3.04	1 710	10 次

4.4.3　稳定白云石砖

用稳定性白云石熟料生产的砖，多为烧成制品。一般的工艺简要概括如下：将回转窑制出的烧块，粉碎并筛分为二或三种粒级，配料后在浆式混合器中混合，粗中细粒之比为 60:10:30，在倒焰窑中进行烧成。温度为 1 350 ~ 1 450℃，至少需保温 24 h。这种制品抗水化性较好，但热振稳定性较差。

5　镁铬耐火材料制品

镁铬砖是以氧化镁（MgO）和三氧化二铬（Cr_2O_3）为主要成分，方镁石和尖晶石为主要矿物组成的耐火材料制品。镁铬砖耐火度高，高温强度大，抗碱性渣侵蚀性强，热稳定性优良、对酸性渣也有一定的适应性。制造镁铬砖的主要原料是烧结镁砂和铬铁矿。镁砂原料的纯度应尽可能高，铬铁矿化学成分的要求 Cr_2O_3 为 30% ~ 45%，CaO 不大于1.0% ~ 1.5%。

烧制镁铬砖的生产工艺与镁砖大体相仿。为了消除砖在烧成过程中由于 MgO 和 Cr_2O_3、Al_2O_3 或铁的氧化物反应生成尖晶石的膨胀而引起的松散效应，也可采用合成的共同烧结料制成镁铬砖。此外，还有不烧镁铬砖，如用无机镁盐溶液结合的不烧镁铬砖。不烧镁铬砖生产工艺简单，成本低，热稳定性也好，但高温强度远不及烧成砖。20 世纪 50 年代末，发展出一种所谓“直接结合”镁铬砖。这种砖的特点是原料纯，烧成温度高，方镁石、尖晶石等高温相之间直接结合，硅酸盐等低熔相为孤岛状分布，因此，显著提高了砖的高温强度和抗渣性。

用铬矿-镁砂共磨压坯煅烧后制做的细粉，与镁砂粗颗粒配合制砖的方法，是消除松散效应的有效措施。用这种方法制造的镁铬砖，同普通镁铬砖相比，砖的气孔率低，耐压强度、荷重软化温度和抗折强度均提高。用铬矿-菱镁矿粉压坯，经高温煅烧的合成镁铬砂制成的镁铬砖，抗渣性和高温强度均比其他镁铬砖好。

此外，还有用电弧炉熔融镁铬料直接浇铸而得的熔铸镁铬砖，用电熔镁铬料按制砖工艺生产的熔粒再结合镁铬砖等。

镁铬砖主要用于冶金工业，如电炉炉顶，炉外精炼炉以及各种有色金属冶炼炉。超高功率电炉炉壁的高温部位采用熔铸镁铬砖。有色金属闪烁熔炼炉高侵蚀区采用熔铸镁铬砖、合成料制成的镁铬砖，此外，镁铬砖还用在水泥回转窑烧成带和玻璃窑的蓄热室等部位。

5.1　$MgO-Cr_2O_3$ 系耐火材料相关相图

在 1913 ~ 1915 年，将铬矿和镁砂搭配起来生产了 $MgO-Cr_2O_3$ 砖，而大量生产烧成的或者化学结合不烧成的 $MgO-Cr_2O_3$ 砖大约在 1935 年，在此期间侧重于生产 Cr_2O_3-MgO 砖，即铬矿含量较高的砖。随后的制砖则包括镁砂-铬矿可用比例的整个范围。

镁砂-铬矿配合的耐火材料比二端元材料优越，高温体积稳定性好，对温度急变不敏感，高温强度大；同时，由于它们的化学性质呈碱性，被迅速地推广应用。特别是含镁砂约 55% ~ 65% 和铬矿约 45% ~ 35% 的 $MgO-Cr_2O_3$ 砖先后经过约 20 年的发展，便迅速地取代了平炉和电炉中的许多旧产品。

第二次世界大战后，欧洲等许多国家为了提高平炉钢产量而强化了冶炼操作，使得硅砖平炉炉顶不能胜任，在采用喷枪吹氧时更是如此。

大约在 1955 年以后，美国和欧洲各国迅速往碱性平炉炉顶过渡，1959 年完成了直接结合 $MgO-Cr_2O_3$ 砖的首批研究工作。许多工作都已证实，用高温（1 700℃）烧成和降低 SiO_2 含量（至约 2%）的方法可以制得优质材料。约在 1962 年，直接结合 $MgO-Cr_2O_3$ 砖投入了市场。由于该材料的高温强度远比传统烧成的或者化学结合不烧 $MgO-Cr_2O_3$ 砖好，因此在电炉和平炉中得到了广泛的应用。

目前，耐火材料工业生产各种成分的含铬碱性耐火材料，已有镁铬质、铬镁质、电熔铬尖晶石质、镁橄榄石铬质和铬橄榄石质等许多制品。

但是，自 80 年代后期以来，世界上的 $MgO-Cr_2O_3$ 系耐火材料的使用量却下降了。美国开始限制铬矿的进口，并相应减少 $MgO-Cr_2O_3$ 系耐火材料的生产量。日本的 $MgO-Cr_2O_3$ 系耐火材料的生产量，1986 年比 1981 年少了 1/3。$MgO-Cr_2O_3$ 系耐火材料生产量下降的原因，主要是铬公害问题，其次是铬矿价格上涨太快，导致成本增加太多，以及多数使用 $MgO-Cr_2O_3$ 系材料部位，都能被效果较好的 MgO-C 系耐火材料所代替。

目前，耐火材料工业铬矿的用量只占世界铬矿总量的 8%，其数量份额是很少的。而 60 年代耐火材料行业的铬矿用量比 1990 年高 2 ~ 3 倍以上。世界上，SiO_2 含量低的铬矿主要用于黑色冶金、有色冶金和化学工业用优质 $MgO-Cr_2O_3$ 系耐火材料的生产。

$MgO-Cr_2O_3$ 系耐火材料生产和应用量减少的直接原因是六价铬对环境的污染，铬矿与碱、CaO、BaO 和 SiO_2 等氧化物接触时，发生 Cr^{3+} ~ Cr^{6+} 的转变，它对人体的健康有害。因此，都主张限制甚至取消 $MgO-Cr_2O_3$ 系耐火材料的生产和应用。不过，正如第 33 届国际耐火材料研讨会（1990）所指出的，对于炉外精炼用耐火材料来说，最耐侵蚀的耐火材料依然是镁铬砖，此外，有色冶金（特别是铜冶炼工业）用耐火材料除了 $MgO-Cr_2O_3$ 系耐火材料之外，目前，尚无更合适的取代材料，因此，近期内 $MgO-Cr_2O_3$ 系耐火材料仍将是耐火材料工业中一种重要的材料。

5.1.1　$MgO-Cr_2O_3$ 系耐火材料有关的相平衡

1) Cr-O 系统　铬与氧可以形成一系列氧化物，一般能稳定存在的氧化物为：Cr_2O_3 和 CrO_3。其中，Cr_2O_3 是重要耐火材料组分。此外，在 Cr-O 系中还有许多不是耐火材料组分的不稳定的化合物：如 Cr_3O、CrO（$t_{熔}$ = 1 723℃）、Cr_3O_4、CrO_2（$t_{分解}$ = 477℃）、Cr_5O_{12}（$t_{分解}$ = 547℃）、Cr_2O_5

（$t_{分解}$ = 380℃）、Cr_8O_{21}（$t_{分解}$ = 367℃）和 $CrO_{2.9}$（$t_{分解}$ = 237 ~ 277℃）。它们依氧分压和温度的不同，可转变成 Cr_2O_3 和 CrO_3，其数量取决于材料的性质。

2）含 Cr_2O_3-MgO 的多元系统　MgO-Cr_2O_3 系耐火材料是用镁砂和铬矿配合生产的一种碱性耐火材料，它的组成实际上属于 MgO-CaO-SiO_2-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-Cr_2O_3 七元系统。组成铬矿颗粒的矿物为铬铁矿尖晶石，又称铬尖晶石，即（MgO，FeO）（Cr_2O_3，Fe_2O_3，Al_2O_3），它基本上是 MgO·Cr_2O_3、MgO·Al_2O_3、FeO·Cr_2O_3 和 FeO·Al_2O_3 四种尖晶石固溶体。这四种尖晶石在 MgO-Cr_2O_3-Al_2O_3-FeO 四元系统中的位置如图 8.4-20 所示，其熔点分别为：MgO·Cr_2O_3，2 400℃；MgO·Al_2O_3，2 105℃；FeO·Cr_2O_3，2 160℃；和 FeO·Al_2O_3，1 780℃，它们都是高熔点的耐火复合氧化物。

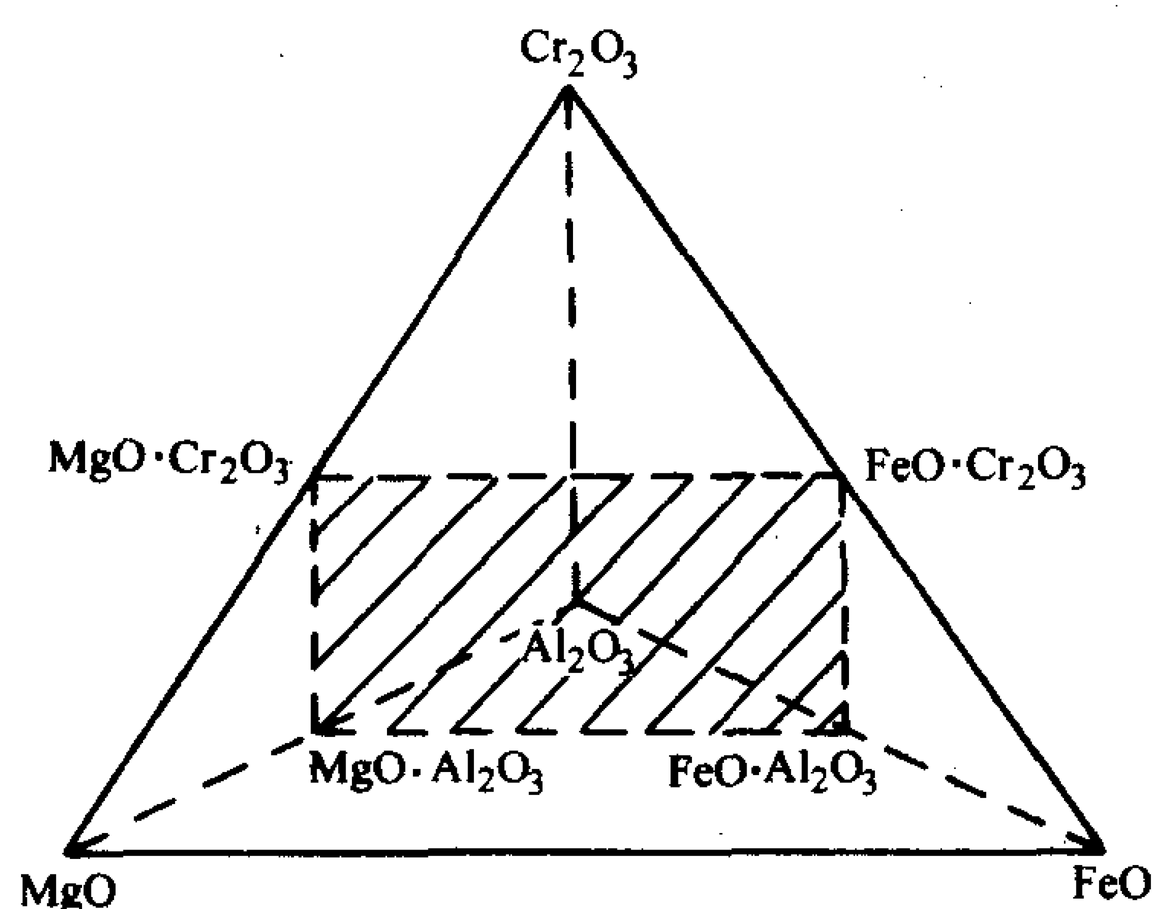


图 8.4-20　MgO-Cr_2O_3-Al_2O_3-FeO 四元系统中四面体尖晶石的矩形截面

① MgO-Cr_2O_3 系统　MgO-Cr_2O_3 系相平衡图如图 8.4-21 所示。

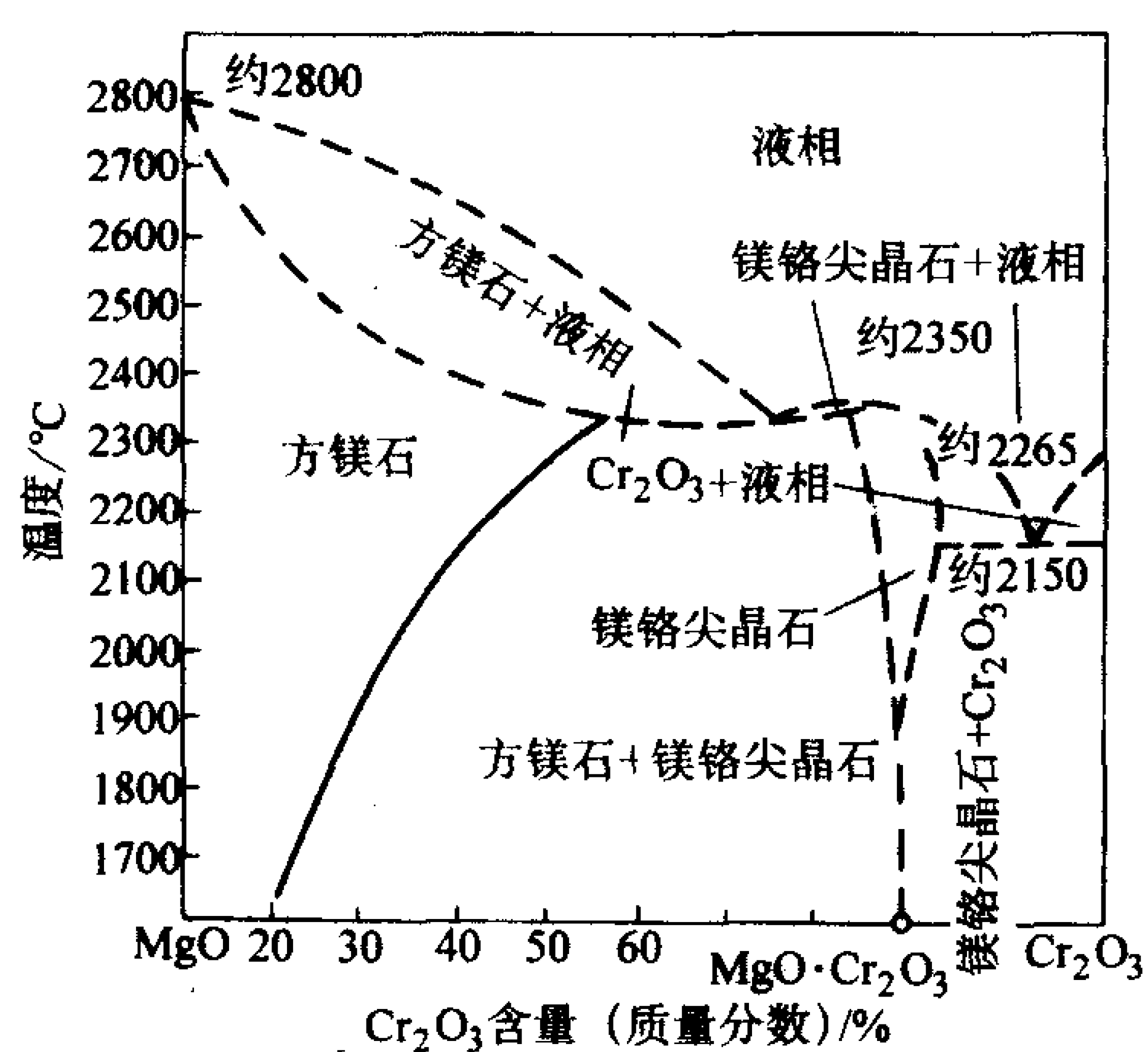


图 8.4-21　MgO-Cr_2O_3 系

② MgO-Cr_2O_3-SiO_2 系统　MgO-Cr_2O_3-SiO_2 三元系相图如图 8.4-21 所示。而奥斯本（Osborn）和米安（1965）绘制的 MgO-Cr_2O_3-SiO_2 三元系统固面图如图 8.4-23 所示。由图 8.4-23 看出，MgO-Cr_2O_3-SiO_2 三元系中没有三元化合物。

这两幅图表明，由于 MgO 含量增加，配料的组成点将移入 MgO-Cr_2O_3-2MgO·SiO_2 亚三元系内，其固化温度为 1 850℃，说明 MgO-Cr_2O_3 系耐火材料的高温性能比 Cr_2O_3 系耐火材料的高温性能优越，它们为生产 MgO-Cr_2O_3 系耐火材料提供重要的依据，并划定了镁铬质、铬镁质、镁橄榄石铬质、铬镁橄榄石质耐火材料各相区的范围，因而该三元相平衡图是含铬镁质及镁橄榄石质耐火材料的基本相图。

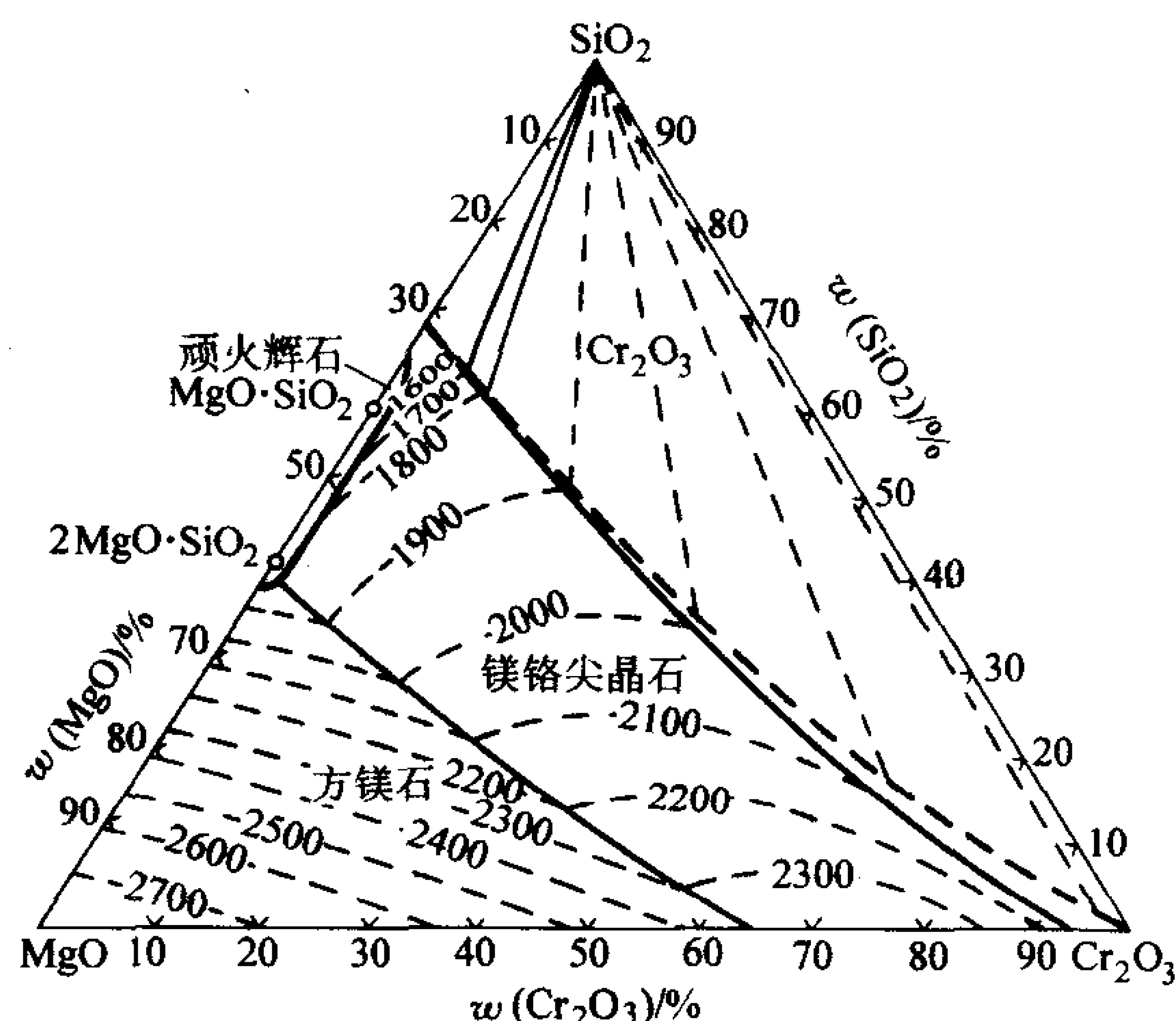


图 8.4-22　MgO-Cr_2O_3-SiO_2 三元系

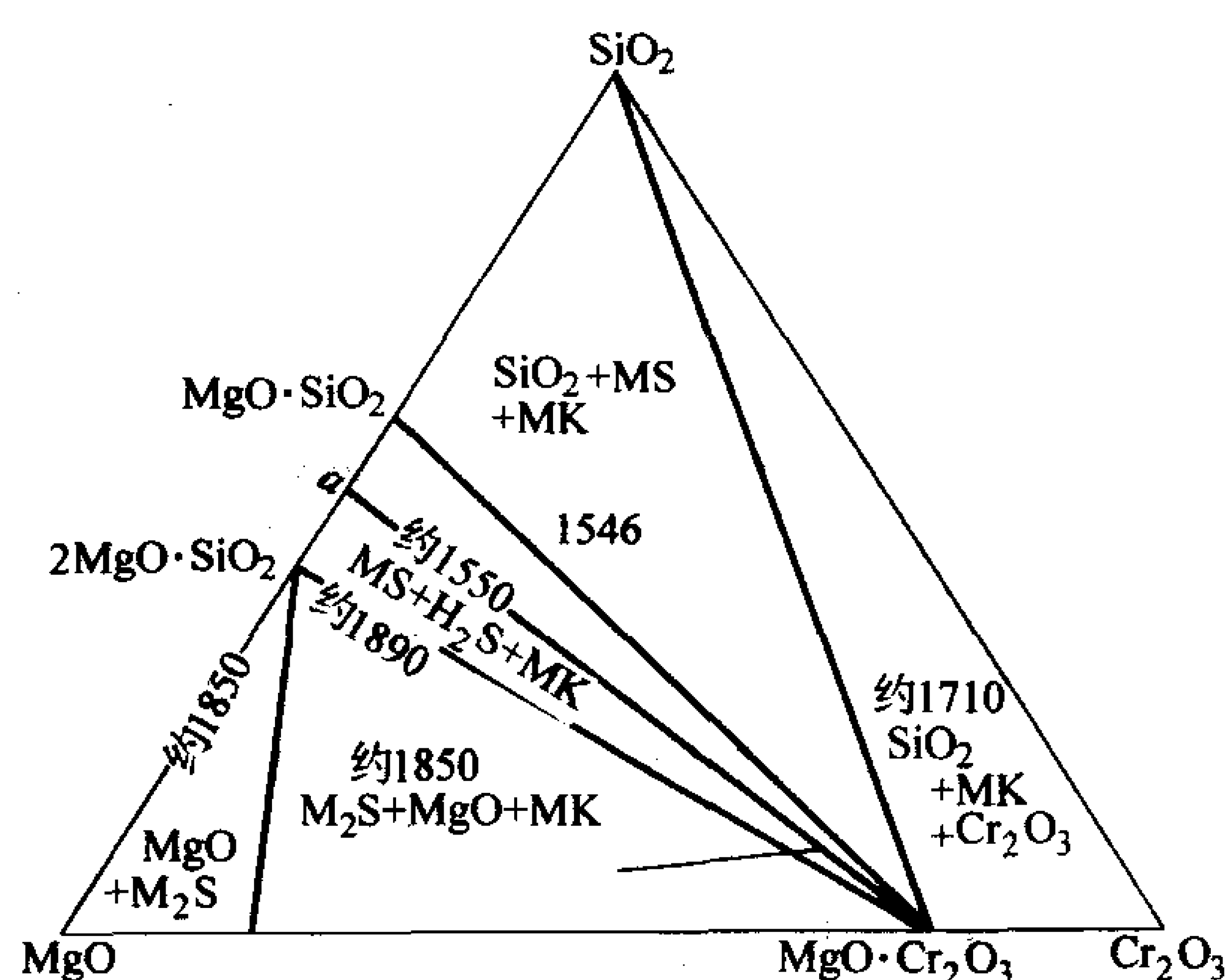


图 8.4-23　MgO-Cr_2O_3-SiO_2 三元系固面图

3）R_2O_3 的溶解－脱溶作用　Cr_2O_3、Al_2O_3 和 Fe_2O_3 在高温下既溶于方镁石又溶于硅酸盐。阿尔珀（1970）做出了 1 700℃时，Cr_2O_3、Al_2O_3 和 Fe_2O_3 及其二元混合物在方镁石（实线）和在硅酸盐（虚线）中的溶解度图，如图 8.4-24 所示。此图表明，Al_2O_3 在方镁石中的固溶度较小，而在硅酸盐中的溶解度很大；Fe_2O_3 在方镁石和硅酸中的溶解度都很大。由此得出 R_2O_3 在方镁石中的固溶度大小次序为：Fe_2O_3 > Cr_2O_3 ≥ Al_2O_3。估计二元 R_2O_3 在方镁石中的固溶度大小次序为：（Cr_2O_3 + Fe_2O_3）>（Al_2O_3 + Fe_2O_3）≥（Al_2O_3 + Cr_2O_3）。

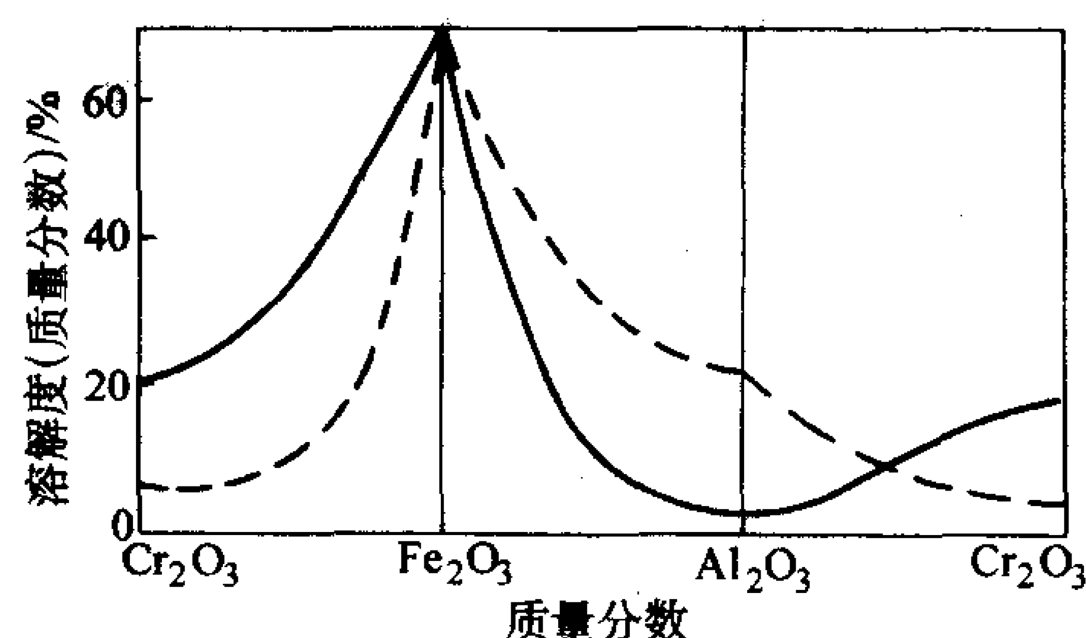


图 8.4-24　Cr_2O_3、Al_2O_3 和 Fe_2O_3 及其二元混合物在方镁石（实线）和在硅酸盐（虚线）中的溶解度图

Cr_2O_3、Al_2O_3 和 Fe_2O_3 溶解于方镁石和硅酸盐中，而 MgO·Cr_2O_3·MgO·Al_2O_3 和 MgO·Fe_2O_3 又可以完全互溶，因此倍半氧化物在方镁石、硅酸盐和尖晶石之间有一定的分布比例。但由于 Fe_2O_3 在高温时分解，生成 FeO 易固溶于 MgO

中，所以与尖晶石处于平衡的方镁石所含的氧化铁往往比预料的要高。

根据 MgO-（$MgO·Al_2O_3$-$MgO·Fe_2O_3$）系统（在空气中 1 700℃时）相图（见图 8.4-25）中连结镁方铁矿与尖晶石固溶体的共轭线的走向可见，镁方铁矿中的 Fe/Al 比例比之共存的尖晶石高得多。MgO-（$MgO·Cr_2O_3$-$MgO·Fe_2O_3$）系统也是一样，原因是富含 $MgO·Fe_2O_3$ 的尖晶石在空气中加热到 1 700℃时，相当数量的 Fe_2O_3 分解为 FeO，后者完全进入镁方铁矿相中。

研究表明，$MgO·Al_2O_3$-氧化铁系统，在 1 250℃以上的空气中，在 $MgO·Al_2O_3$-$MgO·Fe_2O_3$ 连线上出现尖晶石的脱溶。尽管在尖晶石连线上有尖晶石脱溶，但 $MgO·Al_2O_3$-FeO 系统 $MgO·Al_2O_3$ 和 $MgO·Fe_2O_3$ 二元系之间存在一个阳离子不足型的三元尖晶石完全固溶体。

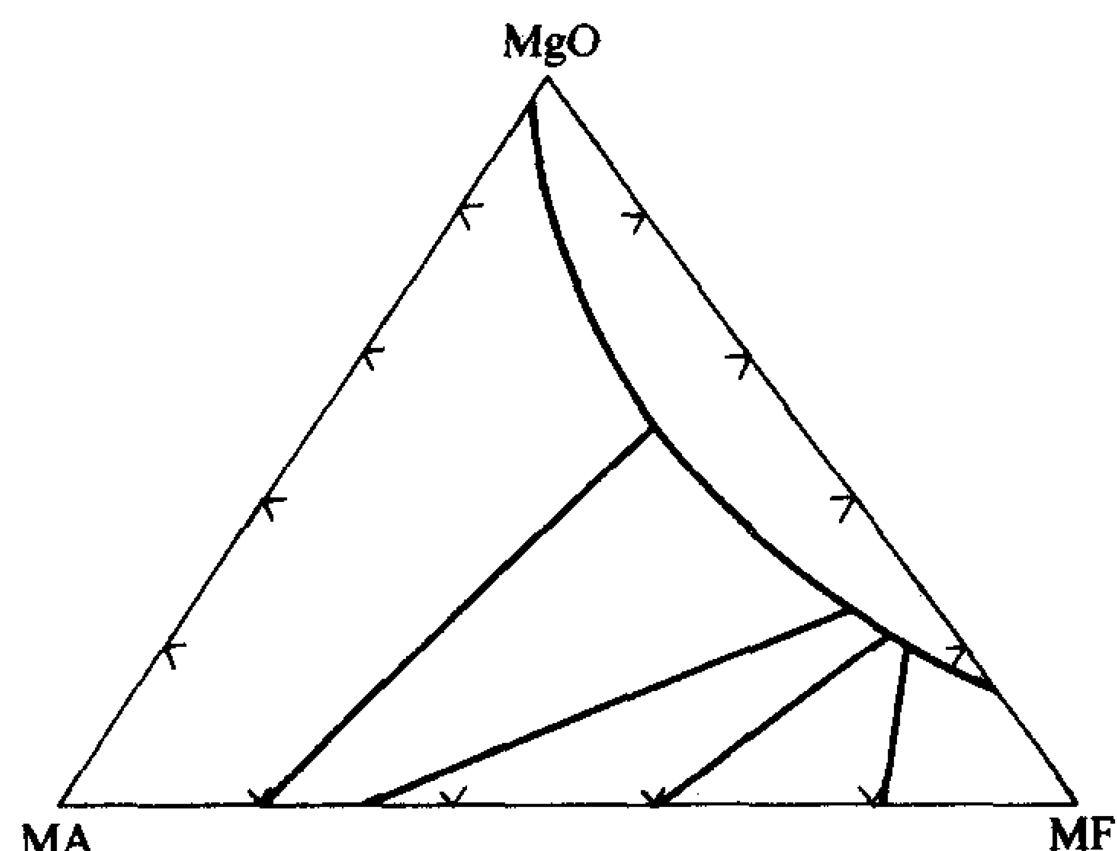


图 8.4-25 MgO-（MA-MF）系统

研究结果证明：高温时固溶于方镁石中的倍半氧化物在冷却时脱溶成晶内二次尖晶石，而在高温时溶于硅酸盐中的倍半氧化物在冷却时则脱溶成晶间二次尖晶石。对于镁铬质耐火材料而言，这些二次尖晶石都是 $MgO·Cr_2O_3$、$MgO·Al_2O_3$ 和 $MgO·Fe_2O_3$ 的固溶体。

关于 MgO-Cr_2O_3 系耐火材料中的相容性关系如下所述。

① 因为 Si^{4+} 离子对液相硅酸盐结构中的 Cr-O 键产生不稳定效应，所以 Cr_2O_3 表现出优先进入氧化物相（方镁石和尖晶石）的特征。Al_2O_3 和 Fe_2O_3 与 Cr_2O_3 相比，更易溶解，所以它们更多地进入液相中。因此，MgO-Cr_2O_3 组成中 Cr_2O_3/（Al_2O_3 + Fe_2O_3）比值增大，势必导致高温液相减少。

② 在 MgO 与二元 R_2O_3-$CaO·SiO_2$ 系列中，如果两种倍半氧化物都存在，那么它们之中在方镁石中溶解度较大的那一个将优先进入方镁石，即它在方镁石中与另一个倍半氧化物的比值比在尖晶石中的大。

③ 如果 Cr_2O_3 或氧化铁，或两者同时被 Al_2O_3 取代，方镁石-尖晶石-液相混合物中方镁石的倒溶解特性减弱，这种取代减少了尖晶石冷却时的沉析量。在 MgO-Cr_2O_3 系耐火材料中，该现象将减少冷却时形成的尖晶石结合，但是这可能有助于提高加热和冷却时的体积稳定性。

4）B_2O_3 对 MgO-Cr_2O_3 系耐火材料高温性能的影响　已经确定少量的 B_2O_3 对镁质材料高温强度的不利作用，是因为 B_2O_3 起强熔剂作用所致。另外，B_2O_3 对 MgO 质耐火材料有促进烧结的作用，但同时在高温下 B_2O_3 可与 MgO 形成偏硼酸镁（MB），焦硼酸镁、正硼酸镁等低熔物，这对于 MgO 质耐火材料制品的高温耐火性能是不利的。

研究表明，MgO-$MgO·Al_2O_3$-B_2O_3，MgO-$MgO·Fe_2O_3$-B_2O_3 和 MgO-$MgO·Cr_2O_3$-B_2O_3 系统在 1 500℃空气中和在无 SiO_2 条件下尖晶石在液相中的溶解度关系可知溶解度顺序是：$MgO·Fe_2O_3$ > $MgO·Al_2O_3$ > （$MgO·Al_2O_3$ + $MgO·Fe_2O_3$ + $MgO·Cr_2O_3$）> $MgO·Cr_2O_3$。

5.1.2 CaO/SiO_2 比对 MgO-Cr_2O_3 系耐火材料性能的影响

由于铬矿中 CaO 含量都很低，一般小于 1%，所以，MgO-Cr_2O_3 系耐火材料中的 CaO/SiO_2 比几乎无例外地都小于 1。如果要研究 CaO/SiO_2 比对 MgO-Cr_2O_3 系耐火材料性能的影响，则需向该材料中添加 CaO，以调节 CaO/SiO_2 比值。

研究向 MgO-Cr_2O_3 系耐火材料（70%铬矿-30%镁砂）中加入 CaO 对性能的影响时发现：CaO/SiO_2 比约等于 1 时，荷重破坏时间缩短，CaO/SiO_2 比再提高时，1 400℃的破坏时间反而延长了。但试验温度超过 1 400℃时，加入 CaO 却会使破坏时间迅速缩短。其中，直接结合 MgO-Cr_2O_3 系耐火材料的强度会下降到 0.02 MPa。

研究了（SiO_2 为 1.5% 和 2.0%，CaO/SiO_2 < 2.0）CaO/SiO_2 比对 MgO-Cr_2O_3 系耐火材料性能的影响，其结果如图 8.4-26 和图 8.4-27 所示。

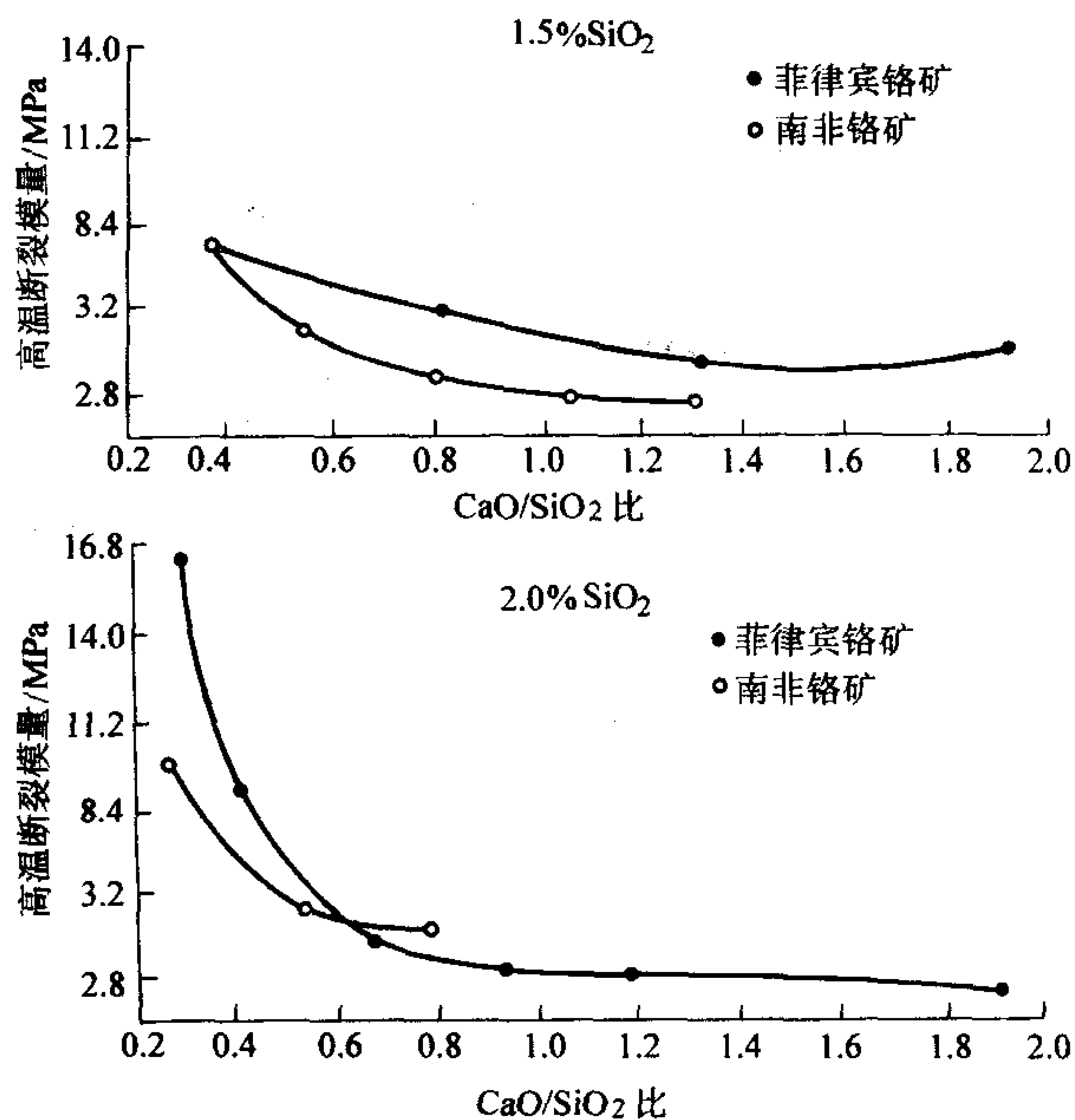


图 8.4-26 镁铬试样的高温断裂模量（1 480℃）与 CaO/SiO_2 的关系

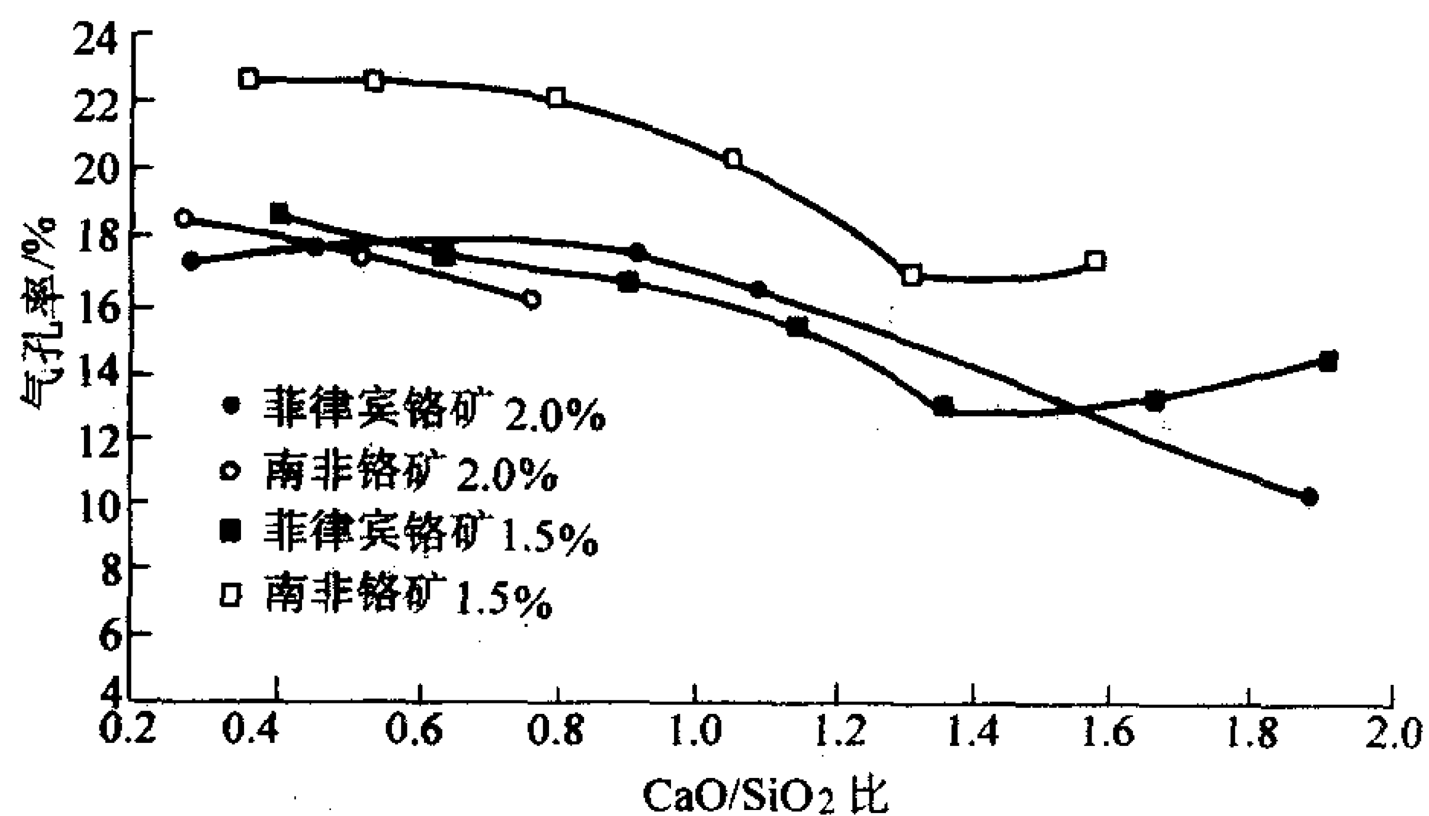


图 8.4-27 镁铬试样（含 SiO_2 1.5%和 2.0%）的气孔率与 CaO/SiO_2 的关系

由图 8.4-26 看出，CaO/SiO_2 < 0.4 时，MgO-Cr_2O_3 系耐火材料具有很高的高温强度，并且 SiO_2 含量高时其高温强度也高。这与 CaO/SiO_2 < 0.4 时生成高熔点硅酸盐相——$2MgO·SiO_2$ 是对应的。相反，CaO/SiO_2 > 0.4，特别是 CaO/SiO_2 = 1.0 ~ 2.0 时，高温强度却较低，而且硅酸盐含量越高，其高温强度也越低。这可以由 CaO/SiO_2 比高于 0.4（CaO/SiO_2 = 0.5 ~ 1.5）时生成了低熔点硅酸盐相——$CaO·MgO·SiO_2$ 和 $3CaO·MgO·2SiO_2$ 得到解释。此外，图 8.4-26 还表明，该类材料的组成中即使 CaO/SiO_2 > 1.5（硅酸盐相主要为 $2CaO·$

SiO_2 时)，其高温强度也不会得到提高。显然，$MgO-Cr_2O_3$ 系耐火材料的高温性能是由 CaO/SiO_2 比控制的，当然也受到 CaO 和 SiO_2 绝对含量的影响。

上述情况可以用 $MgO-Cr_2O_3$ 系耐火材料中需要比较低的 CaO/SiO_2 比以形成最少液相的概念进行解释。

$MgO-Cr_2O_3$ 系耐火材料的组成中 CaO/SiO_2 比不同其高温强度相差很大是由于生成了不同的硅酸盐相的结果。因为硅酸盐相的变化不仅会改变在某一特定温度下形成的液相量，而且还会影响液相的润湿性。

图 8.4-27 表明，在 SiO_2 含量一定的情况下，$MgO-Cr_2O_3$ 系耐火材料的气孔率随着组成中 CaO/SiO_2 比的提高而降低，其中 CaO/SiO_2 = 1.5 时体积密度最大，气孔率最小。

高 CaO/SiO_2 比（CaO/SiO_2 > 2.5）$MgO-Cr_2O_3$ 系耐火材料的高温性能随配料中铬矿含量的增加而恶化（见图 8.4-28），但却随烧成温度的提高而提高。由图 8.4-28 可以看出，铬矿含量等于 10% 的材料的荷重开始沉陷的温度高而 1 750℃ 时的沉陷量少，这证实了高 CaO/SiO_2 比的 $MgO-Cr_2O_3$ 系耐火材料中铬矿含量相当时才会具有最佳性能的一般看法。铬矿含量不同时，由于材料的化学组成不同而形成的相的类型和数量也不相同。

5.2　镁铬耐火材料制品

1）普通镁铬制品　产品特点：采用镁砂和铬矿生产的镁铬砖，其颗粒组成特点是粒状铬矿被细分散的镁砂结合料所包围，因此具有较好的高温强度、热震稳定性和抗浸蚀性。世界上不同公司的镁铬制品的性能对比如表 8.4-20 所示。

主要用途：主要用于有色冶炼反射炉、转炉、炼钢电炉、转炉、AOD、VOD 炉、精练钢包、玻璃窑、水泥窑烧成带等。

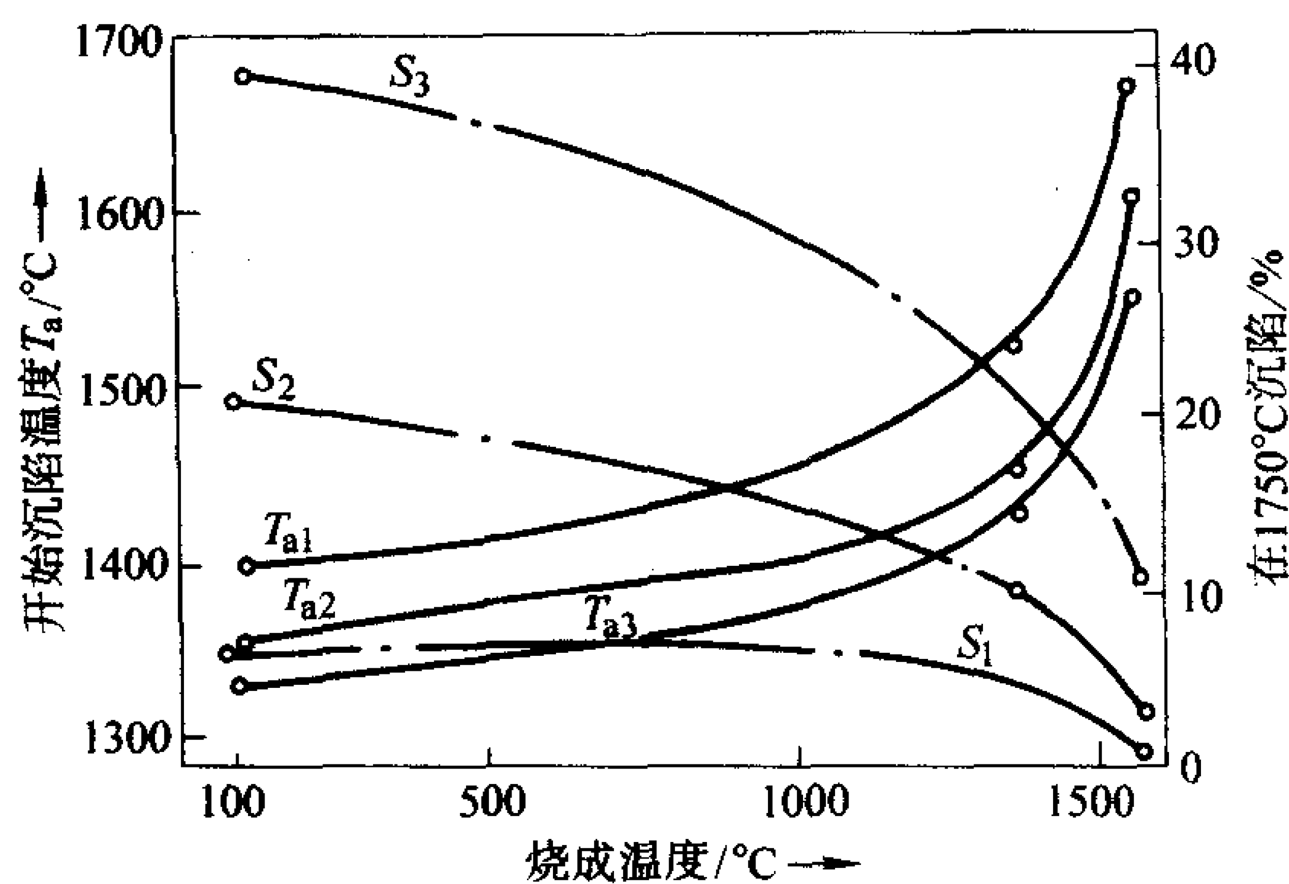


图 8.4-28　各种铬矿含量及其焙烧温度对荷重软化点的影响

表 8.4-20　不同公司普通镁铬砖的指标对比

生产单位		日本品川公司		洛耐集团公司		奥镁公司
指标		SSB-8	SSB-7	MGe-8A	MGe-8B	Radex-ZP80
MgO/%	≥	76	71	75	65	76
Cr_2O_3/%	≥	8.6	9.9	8	8	7.5
显气孔率/%	≤	19	20	18	19	17～21
常温耐压强度/MPa	≥	45	40	40	35	35～70
0.2 MPa 荷重软化开始温度/℃	≥	1 615	1 615	1 700	1 650	1 600
生产单位		德迪迪尔公司		大石桥汤池耐火公司		
指标		RUBINALZN-3201	RUBINALZN-3284	8	12	
MgO/%	≥	65～75	55～65	74	68	
Cr_2O_3/%	≥	10～15	15～20	8	12	
显气孔率/%	≤	17～21	15～20	18	19	
常温耐压强度/MPa	≥	30	35	55	50	
0.2 MPa 荷重软化开始温度/℃	≥	1 600	1 700	1 580	1 600	

2）直接结合镁铬制品　产品特点：直接结合镁铬砖杂质含量少，烧成温度高，高温矿物相的直接结合率高，具有高抗渣性、高强度，抗侵蚀，耐冲刷，耐腐蚀及优良的热震稳定性等，不同公司的直接结合镁铬砖的性能对比如表 8.4-21 所示。

主要用途：用于玻璃窑的蓄热室格子体、大型干法水泥窑的烧成带、有色冶炼炉炼钢电炉、转炉、AOD、VOD 炉、精炼钢包等。

表 8.4-21　不同公司的直接结合镁铬砖性能对比

生产单位	日本黑崎窑业		洛耐集团公司		奥镁公司
指标	KRD-TU	KRD-DU	MGe-8A	DMC-9A	Radex-DB3805
MgO/%	≥81～84	≥73～76	≥70	≥70	≥81
Cr_2O_3/%	≥7～9	≥10～17	≥8	≥9	≥9.0
显气孔率/%	≤14～17	≤14～18	≤16	≤19	≤15～19
常温耐压强度/MPa	≥60	≥60	≥40	≥35	≥30～70
0.2 MPa 荷重软化开始温度/℃	≥1 700	≥1 700	≥1 700	≥1 600	≥1 700

3）预反应镁铬制品　产品特点：以预烧成合成镁铬尖晶石为基质，抗侵蚀性强，热振稳定性好。主要用于有色冶炼炉。目前由于烧成温度的提高此砖已不再生产。预反应镁铬砖的理化指标如表 8.4-22 所示。

表 8.4-22　预反应镁铬砖的理化指标

项　目		指标	
		YMLO-8A	YMLO-8B
MgO/%	≥	65	65
Cr_2O_3/%	≥	8	8
显气孔率/%	≤	21	22
常温耐压强度/MPa	≥	29.4	24.5
0.2 MPa 荷重软化开始温度/℃	≥	1 570	1 550

4）熔铸镁铬制品　产品特点：该产品将镁砂和铬矿按一定比例配合，在电弧炉中高温熔融镁铬料后，浇注成一定形状的制品。该制品纯度高结构致密、常温和高温机械强度高、抗侵蚀性强，主要用于有色冶炼炉和钢铁冶金等领域。镁铬砖的理化性能指标如表 8.4-23 所示。

表 8.4-23　熔铸镁铬砖的理化指标

项　目			指标
			LRGeM-20
MgO/%		≥	50
Cr_2O_3/%		≥	20
SiO_2/%		≤	2.9
显气孔率/%		≤	15
真密度/$g \cdot cm^{-3}$		≥	3.7
常温耐压强度/MPa		≥	80
0.2 MPa 荷重软化开始温度/℃		≥	1 700
热膨胀率/%	1 000℃	≤	1.07
	1 400℃	≤	1.53

5）电熔再结合镁铬制品　用电熔镁铬砂为原料经高压成型、1 800℃高温烧成制作而成。制品中直接结合程度高，杂质含量少，具有优良的高温强度、高温体积稳定性、耐崩裂性、耐腐蚀性和高抗渣浸蚀性能。在有色冶炼炉、炉外精炼炉上使用取得成功。不同公司的电熔再结合镁铬制品性能对比如表 8.4-24 所示。

表 8.4-24　不同公司的电熔再结合镁铬制品性能对比

生产单位		日本黑崎窑业	洛耐集团公司	奥镁公司
指标		KRD-ME	LDMGe-20	Radex-BCF
MgO/%	≥	50～56	50～60	60
Cr_2O_3/%	≥	20～27	20～22	20
显气孔率/%	≤	10～14	12～16	14～18
常温耐压强度/MPa	≥	80	35～55	30～80
0.2 MPa 荷重软化开始温度/℃	≥	1 700	1 720	1700

主要用于 AOD、VOD、LF、RH 等炉外精炼炉。其特点有如下几点。

① 原料纯、杂质含量极少，其中 SiO_2 含量控制在 1.5% 以下，高温条件下极少形成硅酸盐相等低熔点物质，高温下晶粒之间呈直接结合。

② 经高吨位压机成形、高温烧成，产品的耐压强度高、体积密度大、荷重软化温度高、气孔率非常低。产品具有良好的耐化学侵蚀性和耐冲刷性，高温下能够抵御钢液及熔渣的侵蚀破坏。

③ 进行烧后特殊工艺处理，有效地降低了砖体的气孔率，堵塞了毛细孔，使砖体的抗钢水渗透性能和抗化学侵蚀性能明显提高。

④ 进行浸盐及特殊工艺处理，有效降低了砖体的气孔率，增加体积密度，增强砖的强度，使砖体的抗水化性能和高温耐化学侵蚀性能得到明显提高。

6　镁铝耐火材料制品

钢包是炼钢工业中不可缺少的重要设备，作为钢包内衬的耐火材料，发生了几次大的变化。以前是采用传统的经烧结而成的黏土砖和三等高铝砖，这种耐火材料在使用过程中显示出较差的耐剥落性和耐侵蚀性，使用寿命低，平均只有 10 次，经处理也只能达到 20 次左右。随着炼钢技术的发展，钢水炉外精炼对钢包内衬耐火材料要求的提高，在 20 世纪 80 年代初，曾经推广应用整体浇注镁铝质盛钢桶内衬材质。这种内衬整体性好，显著提高了使用寿命，但存在烘烤钢包时间长，有较严重的黏渣现象，对于中小型钢厂多数没有专用设备的情况下，拆包困难。为了弥补这方面的不足，继而成功的应用铝镁不烧砖。该衬砖筑砌容易，烘烤时间短和易拆包，但仍存在易黏渣和耐剥落性差的问题。在此基础上，为了克服铝镁不烧砖钢包内衬容易黏渣的问题，在 80 年代后期又研制了铝镁碳不烧砖，取代铝镁不烧砖。该材质综合了铝镁材料和含碳材料的性能。铝镁碳不烧砖具有的主要优点是：没有砖缝熔损，具有较好的抗渣能力和抗热振性，克服了钢水和渣的渗透引起的结构剥落现象，使用寿命明显提高等。该制品由于是不烧或低温烧成，节约能源，降低了成本，经济效益十分明显，引起了人们的注意。

早在 60 年代，已经开发镁铝尖晶石砖，但未投放市场。为了解决铬在生产和使用中的问题，日本在 70 年代推出了含尖晶石镁砖。即往镁砂中添加烧结尖晶石，并在隧道窑中高温（1 900℃）烧成镁尖晶石砖，以尖晶石替代氧化铬和氧化铁。

80 年代各种镁铝尖晶石砖纷纷问世，但其使用寿命不如铬镁砖。在弄清了损毁的原因后，此种砖的性能有了根本的改进，从而可以和铬镁砖相匹敌。

尖晶石（镁铝尖晶石）结合的镁质制品的优异性能，如抗渣性，抗剥落性及抗蠕变性能早已为人们所知。前苏联自 1942 年起已有研究，1964 年已有产品开发，但是欧洲直到 20 世纪 70 年代末才对这种制品表现出较大的兴趣，日本在 1976 年就开始在水泥工业中使用镁铝尖晶石砖。近年来，国际上对镁铝尖晶石及制品的研究日益增多。

我国在 20 世纪 80 年代开始用矾土和菱镁矿（或轻烧 MgO）合成镁铝尖晶石原料的研究。近年来，还开展了一系列制取镁铝尖晶石结合镁质制品工艺的研究，取得了不少成就，但是性能优异的高纯制品却一直苦于高的烧成温度而受到限制。国内有人用活性尖晶石粉，把国外的超高温烧成工艺（1 850℃）降到 1 660℃。但是对于一般以煤为燃料的普通耐火窑炉而言，仍是难以做到的。为此，国内的耐火材料专家及学者将自制活性镁铝胶作为结合剂，研究了用活性镁铝胶作结合剂的高纯镁砖及尖晶石结合镁砖的性能，利用镁铝胶的活性，使这两种性能优异的制品在 1 550℃烧成，为在普通耐火厂的窑炉中烧制这类高级制品提供了可能。

国内某些大型钢铁企业的耐火材料研究者及专家近期研制并应用了镁铝尖晶石不烧砖。通过活性石灰回转窑的生产实际，研制开发了镁铝尖晶石不烧砖。使用表明，研制的镁铝尖晶石不烧砖在活性石灰回转窑的烧成使用寿命达 1 年以上。长时间以来，直接结合镁铬砖由于具有优良的抗渣性和耐侵蚀性，被普遍用于大型碱性回转窑。但随着环保问题的日益严重，镁铬制品在使用后产生的六价铬已成为世界公认

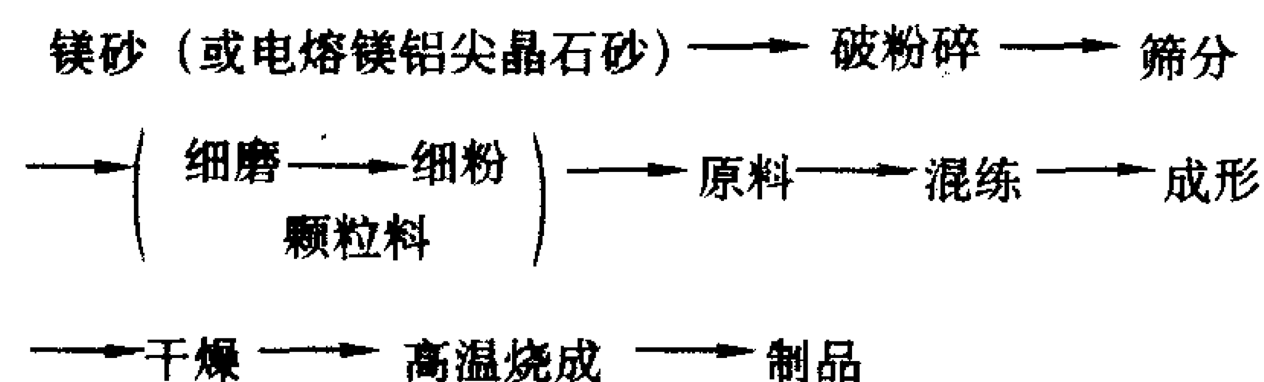
的问题，为此，研究耐剥落性好，热膨胀率低，组织脱化少及耐侵蚀的镁铝系耐火材料，作为镁铬系耐火材料最佳替代材料应用于碱性回转窑。自20世纪初不定形耐火材料出现之后，就逐步在冶金行业得到广泛的应用。今天，一些工业发达国家的不定型耐火产量几乎占耐火材料总量的一半。目前钢铁行业应用范围最广，使用量最大的耐火材料是镁铝系不定型耐材，约占不定型耐材生产总量的85%，被广泛应用在转炉、钢包、铁包、加热炉及高炉，几乎遍及所有冶金热工设备。

镁铝尖晶石（$MgO \cdot Al_2O_3$）具有较高的熔点、热膨胀小、热应力低、热振稳定性好，同时它具有较稳定的化学性质，对碱性熔渣具有较强的抵抗能力，是铝镁不烧砖得以使用的核心点，是提高寿命的关键物质之一。由于近年来人工合成镁铝尖晶石技术的逐步成熟，使用合成好的尖晶石材料直接生产钢包砖成为可能，可使其特性显著提高。

镁铝尖晶石的质量是关系到镁铝尖晶石砖能否达到合适效果的关键问题之一。通过试验室的试验筛选和有关资料的介绍，富镁尖晶石量在20%~30%其抗侵蚀性、抗结构剥落性和抗热振性能都比较好。但钢包在生产操作过程中各种条件因素比较多，要求镁铝尖晶石加入量应在30%~40%较为合理。因此在制砖过程中，除加入生产好的人工尖晶石外，还必须加入电熔镁钞粉和刚玉粉，使之在使用过程中再生成二次尖晶石，从而提高砖体基质部分的性能，为控制原料有害杂质特别是低熔点物 Na_2O 和 K_2O 含量，原料的选用需特别注意。

镁铝尖晶石（也称尖晶石）的化学式为 $MgO \cdot Al_2O_3$，含 MgO 28.3%，Al_2O_3 71.7%，砖的理化性能见表8.4-25。尖晶石仅是 $MgO\text{-}Al_2O_3$ 二元系统相图中的一个中间化合物，其熔点为2 135℃。Bartha 指出，镁铝尖晶石与镁铬尖晶石相比，主要优点是对还原性气氛如游离 CO_2，游离 SO_2/SO_3 及游离 K_2O/Na_2O 的抗侵蚀性强，以及具有较好的热稳定性与耐磨性。目前工业生产和使用的大部分尖晶石耐火材料 Al_2O_3 含量约在8%~15%之间。

镁铝尖晶石砖的生产工艺如下。



镁铝尖晶石生产工艺过程如下。

镁砂和电熔镁铝尖晶石砂按工艺进行破粉碎，使骨料颗粒组成和细粉细度达到工艺要求，将制备好的骨料和细粉按工艺要求严格进行称量配料，加入一定量结合剂；在混碾机内混合15~20 min，摩擦压砖机上成型，半成品经8~16 h干燥；将干燥好的砖坯装入隧道窑内烧成，最高烧成温度1 660~1 680℃。

镁铝尖晶石不烧砖原料选用中档烧结镁砂、预合成的镁铝尖晶石、硅微粉和氧化铝微粉。

由于不烧砖不需要高温烧成，经过烘烤便可直接砌筑使用，因此对不烧砖的常温强度要求比较严格，所用结合剂也要满足：①对以镁砂为主要组成的不烧砖有良好的结合作用，压制的砖坯要有足够的出模强度，烘烤后需达到40 MPa以上常温强度，满足运输、砌筑要求；②结合剂便于使用，不使生产工艺复杂化；③结合剂的结合性能应强，加入量要少，以免大幅度降低不烧砖的高温性能。

表8.4-25 MA尖晶石砖理化性能

项目	尖晶石砖	西德产尖晶石砖
MgO/%	81.87	82~87
Al_2O_3/%	12.29	10~14
SiO_2/%	2.58	<1.0
显气孔率/%	14~16	15~17
体积密度/$g \cdot cm^{-3}$	2.98~3.02	2.90~3.0
（1 250℃，0.5 h）/MPa	5.04~7.65	—
耐压强度/MPa	43.5~60.3	>40
荷软开始温度（0.2 MPa）/℃	1 720	>1 700
热振稳定性能（1 100℃水冷1次）	27~38	100（950℃空冷）
重烧线变化（1 550℃，2 h）/%	+0.08	1.4（1 200℃）

目前通常选择两种结合剂：一种是水玻璃溶液，并采用氟硅酸钠作硬化剂；另一类是聚磷酸盐作为结合剂，加入量在0.8%~1.0%时，经200℃×24 h处理后的常温耐压强度已经达到80 MPa；而以水玻璃和氟硅酸钠混合液作结合剂时，因加入量较大，从理论上说，会因引入太多的 Na_2O 而影响制品的高温性能。

对镁质耐火材料，以聚磷酸盐作为结合剂时，其与镁砂生成的 $Mg(H_2PO_4)_2$、$Mg(PO_3)_2$、$MgHPO_4$ 和 $Mg_2HP_2O_4$ 熔点都很高，在加热过程中又可发生有助于提高材料强度的聚合作用，不会发生相变而使结合体的结构疏松，从而使其在常温到中温的强度均较高。从生产工艺方面看，聚磷酸盐即可以固态加入，也可以溶于水以液态方式加入，使用时更为方便简单，能适应大工业生产的需要，但生产成本稍高。

尖晶石加入量的确定：将富镁尖晶石以粉料形式引入到不烧砖中，目的是为了在不烧砖基质中预置一部分尖晶石晶核，使镁砂与氧化铝微粉以此晶核为基础，在使用过程中发生尖晶石化反应，容易生成MA-MA结合相，从而使不烧砖尽快烧结，产生类似于镁铝尖晶石烧成制品的晶相结构，以达到抗碱性蚀损、耐剥落的目的。从理论上来说，这种MA-MA相的结合强度要高于MA-M相的结合强度，而且对窑内气氛和可能发生的局部还原条件敏感性很小。就其加入量而言，富镁尖晶石作为粉料的引入量不能过多，否则反而影响不烧砖在使用过程中的烧结，富镁尖晶石的引入量控制在1%~1.5%是比较适宜的。

微粉的作用与加入量的确定如下。

在镁铝尖晶石砖引入了一部分 SiO_2 微粉和 Al_2O_3 微粉。SiO_2 微粉的作用主要是增加常温强度和促进烧结；Al_2O_3 微粉的作用主要是和基质中的镁砂细粉反应生成镁铝尖晶石，以改进不烧砖的热振稳定性和抗侵蚀性。从 $MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ 相图系统来分析，对以镁砂为主要组成的不烧砖来说，引入 SiO_2 微粉是有害的，但如果 SiO_2 含量不多时，在使用过程中，SiO_2 优先与 MgO 形成镁橄榄石，从而在不烧砖内部产生一部分陶瓷结合相，这对促进不烧砖的尽快烧结是有好处的。随着 Al_2O_3 微粉量的增加，不烧砖的热振稳定性呈上升趋势，这是因为随着 Al_2O_3 的增加，不烧砖中的镁铝尖晶石的生成量也会增加，其热振稳定性必随之上升，但 Al_2O_3 微粉加入量不宜过多。

产品的理化性能指标如表8.4-26所列。

6.1 尖晶石合成及相平衡关系

尖晶石既是尖晶石（$MgAl_2O_4$）矿物的名称，又是有相同结晶结构矿物的总称。镁铝尖晶石熔点高（2 135℃），化

学及热稳定性好，它不但是良好的高级耐火材料而且是良好的半导体材料。天然镁铝尖晶石数量少，不能满足工业需要，通常所用的镁铝尖晶石都是人工方法合成的，合成方法主要有：固相反应法、电弧炉熔制法、共沉淀法、干燥及冲洗法、高温雾化法等，其中前两种方法最有前途，但电弧炉熔制法由于电熔温度高（达 2 200℃），虽可生成优良的尖晶石，但耗电量大，且需用高纯原料，成本高，价格较贵。近年来人们开展了用高铝矾土和轻烧氧化镁粉为原料，采用固相烧结合成纯度较低的镁铝尖晶石材料的研究。

表 8.4-26　不烧镁铝尖晶石砖及镁铝砖的理化性能和标准

名称		镁铝尖晶石	镁铝砖	标准	
				ML-80A	ML-80B
MgO/%		78.53	79.97	≥80	≥80
Al_2O_3/%		11.06	15.53	≥5~10	≥5~10
耐压强度/MPa	200℃×24 h	≥90	46.8	≥39.2	≥29.4
	1 000℃×3 h	≥60	—		
	1 400℃×3 h	>55	—		
体积密度/g·cm^{-3}	200℃×24 h	>2.9	2.96		
显气孔率/%	200℃×24 h	13	15	≤18	≤20
线变化率/%	1 400℃×3 h	0.4~0.6	±0.01		
荷重软化温度（0.6%）/℃		>1 480	>1 600	≥1 600	≥1 580
抗热振性（1 100℃，水冷）/次		≥5	<5	≥3	≥3

我国有着丰富的高铝矾土和菱镁矿资源，以其为原料，在较低温度下合成尖晶石，这在综合开发耐火材料、扩大材料品种、出口创汇及节能等方面都具有十分重要意义，合成尖晶石一般采用高铝矾土熟料和活性氧化镁粉为原料，或用它们经轻烧后得到的活性尖晶石粉作为部分原料。

镁铝尖晶石中 Al_2O_3 和 MgO 的理论比值为 2.53，但是对于自然界中的尖晶石以及合成尖晶石来说，该比值的变化范围很宽。从 Al_2O_3-MgO 二元相图（8.4-29）可以看出：Al_2O_3/MgO 比大于或小于 2.53 时，即 Al_2O_3 或 MgO 过剩，都会形成尖晶石固溶体。原料粒度亦影响镁铝尖晶石的烧结，物料越细，镁铝尖晶石的烧结程度越好；成型压力增大，有利于配料组分较致密地结合。

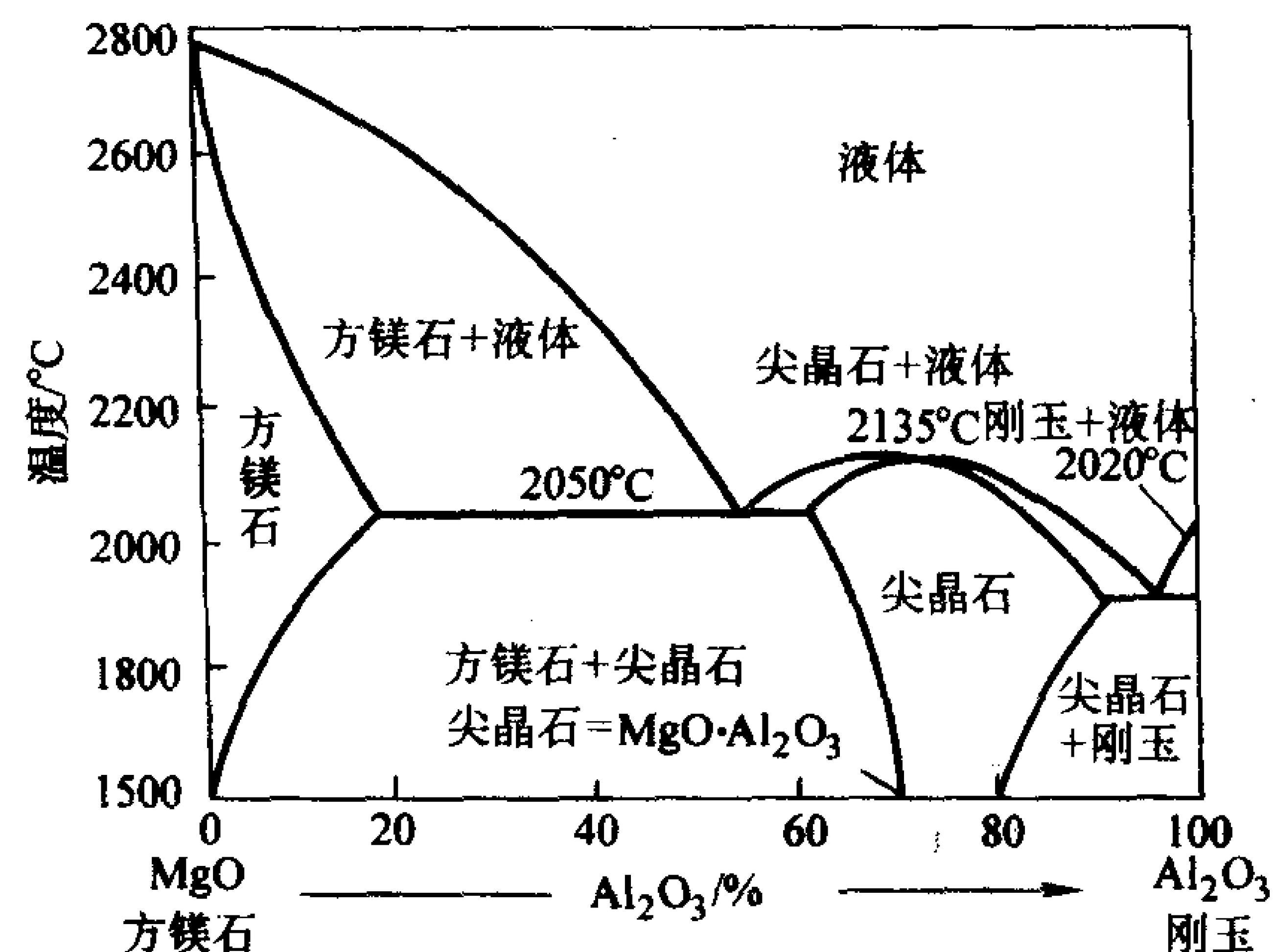


图 8.4-29　MgO-Al_2O_3 相图

添加剂有促进晶体生长及再结晶和降低烧结温度等作用。通常用 B_2O_3、Cr_2O_3、$MgCl_2·6H_2O$ 和 Cr_2O_3 + Fe_2O_3 复合作为添加剂。提高烧结温度，延长保温时间，对于提高镁铝尖晶石的烧结程度，降低气孔率是非常必要的，但温度越高，合成尖晶石的成本也越高。

在尖晶石烧结过程中，将发生烧成收缩同时伴随着尖晶石的生成，又发生了体积膨胀现象，试样的客观变化是一种综合效应。

烧结过程中 1 000℃时主要物相为方镁石相，α-刚玉相和尖晶石；1 200℃时存在 α-刚玉相，方镁石相数量很少，主晶相为尖晶石相；1 400℃时，其物相组成几乎全部为尖晶石。若原料所含杂质较多，则在低温阶段可能存在假蓝宝石、莫来石、镁橄榄石、斜顽辉石等相，高温时则主晶相为尖晶石相，并可能有少量的硅酸盐相和玻璃相。

在烧结过程中镁铝尖晶石从 700～900℃开始生成，1 200～1 600℃剧烈反应。MgO 和 Al_2O_3 生成的尖晶石，几乎没有氧离子扩散，只是 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 两离子通过固定的氧晶格相互扩散，温度能够增加 Mg^{2+}、Al^{3+} 等离子的活化能，提高它们的扩散速度。

添加剂对促进烧结的作用，通常划分为由固溶引起和由于液相生成而引起的效果两种。所谓烧结添加剂是指人为地促进烧结作用目的而加入的物质。研究结果显示，加 B_2O_3 的效果好于加入其他氧化物，说明在烧结过程中除了固溶外，还生成了液相，质点在液相中的扩散要比在固相中更快。

6.2　镁铝砖中 Al_2O_3 含量对其性能的影响

镁铝砖以镁铝尖晶石为主要结合物，Al_2O_3 加入量从 0 增加到 2%时，制品的弹性模量的变化不显著，由 $12.2×10^4$ MPa 下降到 $10.9×10^4$ MPa，但加入到 3%以上时，弹性模量下降到 $5.81×10^4$ MPa，加入量在 4%～10%之间，变化缓慢，至 20%以上不再变化。荷重软化开始点随着 Al_2O_3 含量增加而上升，在 Al_2O_3 含量为 3%时达最高值 1 963℃，从此保持一个较高的水平，至 Al_2O_3 为 10%以上时，才开始下降，当 Al_2O_3 含量达到 20%时与不加 Al_2O_3 的试样基本相近，荷重软化开始点为 1 620℃左右，Al_2O_3 含量继续增加，荷重软化温度急剧下降。热膨胀系数的变化规律与弹性模量相似，Al_2O_3 加入量为 5%～6%时，材料的热震稳定性最好。Al_2O_3 加入量为 15%～20%时，砖内形成连续的镁铝尖晶石结合，Al_2O_3 在 10%以下，则 MA 孤立地以小集团分布于镁砂中。氧化镁的膨胀试验结果指出，Al_2O_3 加入量达 15%时，才呈现轻微膨胀，20%时则较为明显，28%时膨胀严重。抗渣性随 Al_2O_3 加入量的增加而增强。

综上所述，镁铝砖中 Al_2O_3 的加入量一般控制在 3%～10%范围。过高过低对其性能都会产生不利影响。我国目前均采用高铝矾土做原料，控制制品中的 Al_2O_3 含量 5%～10%范围内。当 Al_2O_3 存在时，应严格控制原料中 CaO 和 SiO_2 含量。

目前，尖晶石砖的 Al_2O_3 含量一般在 8%～20%范围内，SiO_2 小于 0.4%，B_2O_3 及碱等杂质成分小于 0.3%，其余为 MgO。

Al_2O_3 含量在 8%～20%范围内，从显微结构上可以观察到尖晶石矿物均匀地分布在方镁石中，尖晶石矿物晶体的尺寸均为 5～20 μm，砖的性能较好。

编写：梁永和（武汉科技大学）

第 5 章　碳复合耐火材料

随着冶金及高温工业的不断发展，冶炼条件的强化，必然要对耐火材料的品种和质量提出更新更高的要求，使得各种新型耐火材料不断出现；与此同时随着耐火材料质量的提高及品种的日益完善，促进了冶金工业及相关领域的进步。碳复合耐火材料是为适应和满足复吹转炉、超高功率电炉、炉外精炼和连续铸钢等钢铁冶炼新工艺、新技术的要求，于20世纪70年代后期至80年代中期研制、开发、生产和推广的一种新型复合耐火材料。碳复合耐火材料中，最初作为电炉热点用开发的镁碳砖，随后在转炉和钢包渣线上应用并大幅度地增长，到了20世纪80年代已成为炼钢工艺的主要耐火材料。而且还有伴随铁水预处理技术开发的铝碳化硅碳砖，伴随连铸技术而开发的铝碳质连铸功能耐火材料。

由于碳具有难于被熔渣润湿、热膨胀系数低、导热性好等特点，与氧化物一起所组成的碳复合耐火材料，因而具有良好的耐火性、抗渣性、耐剥落性、抗高温蠕变性和抗氧化性等特点。实际使用证明，采用碳复合耐火材料可以大幅度地提高炉龄，增加钢的产量，降低耐火材料单耗，而且绝大部分产品不需要高温烧成，可以大量节约能源，因而碳复合耐火材料由于其优良的使用性能已成为炼铁、炼钢用关键耐火材料，从而使冶金工业发生了划时代的变化。

碳复合耐火材料是由两种或两种以上不同性质的耐火氧化物和碳素材料及非氧化物材料为原料，用含碳有机物作为结合剂而制成的一种多相复合耐火材料。组成该材料的氧化物主要是 MgO、Al_2O_3、ZrO_2 和 $MgAl_2O_4$；碳主要是天然石墨；非氧化物则是 Al、Si、Mg 等金属，AlSi、AlMg 类的合金以及 SiC、B_4C 之类的碳化物等。用这些原料通过添加树脂或沥青等结合剂加以成形，而得到的由氧化物、碳、非氧化物以及结合剂所组成的复合耐火材料。

碳复合耐火材料按显微结构分为陶瓷结合型与碳结合型两大类。典型的陶瓷结合制品有烧成油浸砖、黏土或高铝石墨制品等。其结构特点是通过高温烧成在耐火材料组分之间形成某种陶瓷结合，碳素材料填充在耐火材料颗粒之间或者气孔内。虽然烧成铝碳滑板及浸入式水口等类耐火材料制品中也存在一些结合碳膜，但其主要结合形式为陶瓷结合，仍属于陶瓷结合型碳复合耐火材料。碳结合耐火材料属于不烧耐火材料，其生产工艺一般是先将结合剂和粗颗粒混合均匀，使结合剂在粗颗粒表面形成一层薄膜，然后加入耐火材料细粉及石墨，混合均匀后成形。经热处理后，作为结合剂的树脂固化形成一个固化树脂框架把耐火材料组分和石墨结合起来。制品经碳化后，树脂框架被碳化而成为碳框架。显然，碳框架的连续性及强度对制品的性质有很大影响。对耐火材料及石墨的浸润性能好且残碳高的结合剂，会形成完整性好、强度高的碳框架。这种把耐火材料及石墨颗粒结合起来的碳被称为结合碳，结合碳的结构及性质与石墨碳不同，理想的碳结合耐火材料的显微结构如图 8.5-1 所示。由图可见，结合碳在颗粒周围形成一层结合碳膜，此膜构成一空间碳网络将颗粒结合起来，石墨和耐火材料细粉位于粗颗粒之间。

1　碳复合耐火材料原料

1.1　碳素原料的结构及特点

1.1.1　石墨的晶体结构

石墨晶体是由大量碳原子组成的六角环形网状结构的多层叠合体（即六角环网络在三维方向伸展的周期性点阵）。晶体参数：每个菱形边长 $a_0 = 0.246$ nm，碳原子间有键长 $b = 0.142$ nm，$d_{002} = 0.335\ 4$ nm，$C_0 = 0.670\ 8$ nm，原子间的结合力 627 kJ/mol，层间的结合力 5.4 kJ/mol。石墨层间有两种排列方式，因而形成两种石墨晶体，一种为六方晶系石墨呈现 ABAB 排列，如图 5-2 所示；另一种为菱面体晶系石墨，呈ABCABC排列，大多数天然石墨和人造石墨为六方晶系结构，菱面体石墨实际上是一种有缺陷的石墨，在天然石墨有20%的菱面体石墨存在，人造石墨中都是六方晶系石墨，因为人造石墨是经高温而得。经过 2 000℃，ABCABC可转化为ABAB。

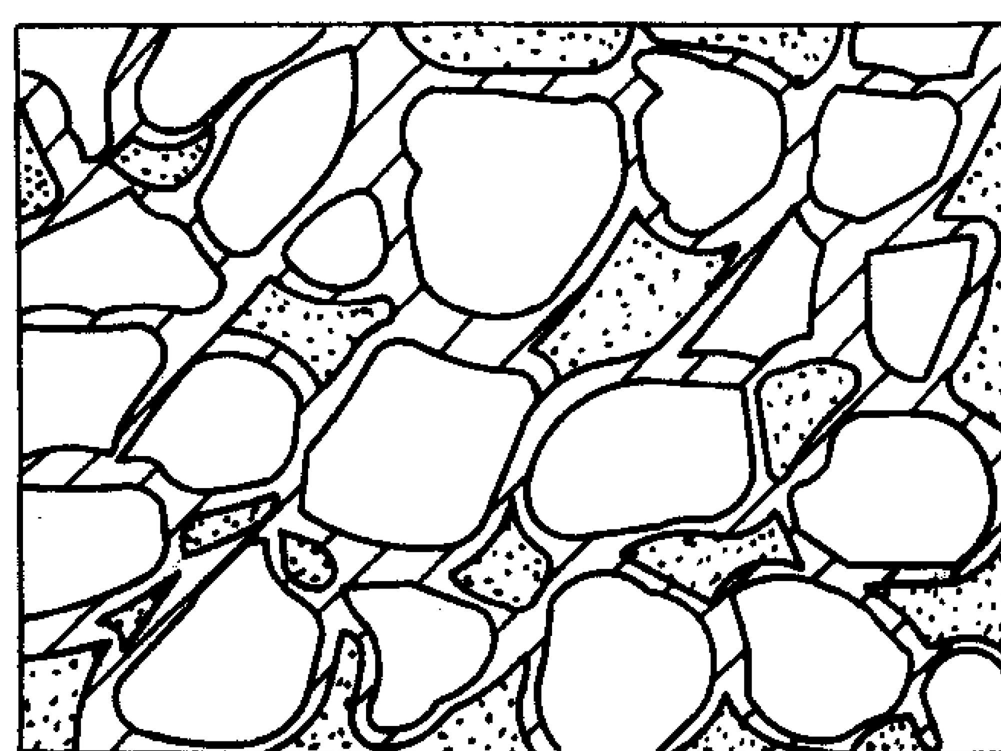


图 8.5-1　碳结合耐火材料的显微结构示意图

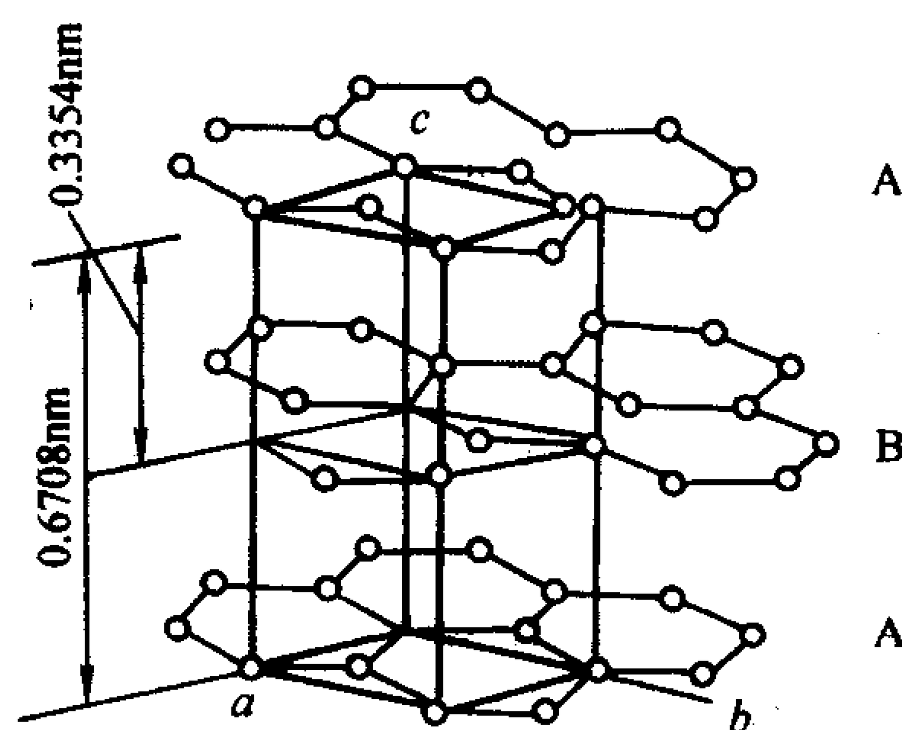


图 8.5-2　石墨的晶体结构图

石墨的晶体结构可由 X 射线衍射法加以测定，可测定出 d_{002}（相邻层面间距）、c_0（两个位置相对应的层面间距）、L_c（在 c 轴方向上晶粒的平均厚度）。

根据测定可计算出石墨化度，用其来表示碳素材料经热处理后晶体结构接近理想石墨晶格的程度。

$$G = \frac{3.44 - d_{002}}{3.44 - 3.354}$$

此公式称为富兰克林公式，式中 3.44 为完全末石墨化的炭的晶格中层面的间距。

在天然石墨或人造石墨中不可能达到理想石墨那样的晶体结构。缺陷主要有：①层面堆积缺陷，即不像 ABAB 或 ABCABC 排列，层面间可能较大，大于 0.335 4 nm；②石墨晶格中六角形网络边缘上的缺陷（主要有杂质缺陷）即 C 原子空着的原子键与 H、O、OH 等结合，温度越高杂质越小；③空洞缺陷六角环形网络中出现局部断裂的 C-C 键，这些碳原子有较高的化学活性；④晶柜位错。

1.1.2 炭的晶体结构

炭是一种晶体结构不发达，结晶程度较低的碳，也称无定形炭。炭晶体微小，排列完全不规则，它的聚集状态各向同性，通过热处理，炭可转化为石墨，使晶体趋于完善。

炭由直径为2~5 nm的微晶组成（石油焦，沥青焦），炭黑、木炭、纤维素炭的微晶更小。依原料的化学组成和分子结构不同，炭化后，各种微晶状态也还保留着其母体结构的特征。有三种典型结构的微晶。富兰克林提出乱层结构模型将原料分为三种炭：易石墨化炭、难石墨化炭、介于两者之间的炭。

1）易石墨化炭（软炭）　微晶定向性较好，微晶交叉连结较少，层间距大部分为0.344 nm，由分子量较大的而且含氧和其他杂质元素较少的稠环芳烃焦化而成，有石油焦，沥青焦。由于焦化初期熔融，其六角平面网络能按液相模式流动成层状叠合。结构特点为有流动状纹路或条纹状外观，微晶大，原子团的堆积大致都是平行定向的，交叉连结很少，易石墨化。

2）难石墨化炭　微晶的定向性差，交叉连结很多，交叉的分子中间有许多间隙，占总体积20%~50%，平均层间距达0.37 nm。由线状的聚合物或含氧量高的有机物炭化而得，如木炭、糖炭、玻璃炭、焦化时经由固相炭化而得。特征为难石墨化炭的交叉连结即使达到升华温度也不易消除。

1.1.3 碳素原料的特点

由于碳素原料的结构特性，从而使碳素原料具有：耐高温性能好，在3 500℃升华；热膨胀系数小；导热性和导电性良好，热导率随温度的升高而降低；抗热振性好；化学稳定性好，能抵抗沸点以下各种酸的侵蚀，不与任何浓度的碱起反应；高温机械强度高和耐磨性好等性能。与耐火氧化物无共溶关系，表面张力小，有天然的疏水性。石墨可以和金属形成碳化物。石墨有氧化性，因此，要在低氧环境下使用。炭材料因其具有许多优良性能而广泛用于各个工业部门，特别已成为适应钢铁冶炼苛刻环境下使用的材料的常用原料。

1.2 石墨

石墨可分为天然石墨和人造石墨。天然石墨按其结晶形态可分为显晶质石墨和隐晶质石墨。在我国，显晶质石墨主要指鳞片状石墨，隐晶质石墨指土状石墨。

鳞片石墨是碳氢化合物气成作用的结果，晶体发育比较完整，石墨化度高，抗氧化性能力强，但机械强度低。鳞片石墨外观呈黑色或银灰色，有金属光泽，呈鱼鳞状或叶片状，具有良好的导电性和润滑性，粒度一般在3 mm以下，通常为（1~2）mm×（0.5~1.0）mm，厚度0.02~0.05 mm；最大长度为4~5 mm，最小为（0.5~1）mm×（0.25~0.5）mm。

土状石墨是煤或沥青在地壳的高温高压作用下发生热解而得到的一种深度变质作用的产物。土状石墨晶粒较小，平均尺寸在0.01~0.1 mm，在普通显微镜下难于辩认其结晶形状，而称为隐晶质石墨。土状石墨呈黑色，无金属光泽，其抗氧化性能远不如鳞片石墨，但机械强度比鳞片石墨高。

人造石墨是用石油焦、沥青焦等易石墨化碳素材料为原料制造而成的。人造石墨的灰分极低（不大于0.5%），因而其抗氧化性和抗侵蚀性也较强。

天然石墨的性能主要考虑灰分、固定碳、挥发分、鳞片的大小。灰分、固定碳决定石墨的纯度，固定碳含量越高，石墨越纯。固定碳是指石墨中除去挥发分、灰分以外的组成部分，挥发分是由低熔点物质组成的有机及无机物，灰分是石墨经氧化处理后的残留物。一般情况下，鳞片石墨的灰分主要成分为SiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3，占灰分的82.9%~88.6%，其中SiO_2在灰分中占33%~59%之多。石墨按固定碳含量的高低可分为表8.5-1所示的四类。

表8.5-1 石墨的分类

名称	高纯石墨	高碳石墨	中碳石墨	低碳石墨
固定碳	C≥99.9	94.0≤C<99.9	80.0≤C<94.0	50.0≤C<80.0
代号	LC	LG	LZ	LD

鳞片的大小决定着石墨的抗氧化能力，鳞片越大，结晶程度越高，抗氧化能力越高，如图8.5-3所示。分析石墨的抗氧化性常用差热分析进行判断，开始温度越高，石墨的抗氧化性越高；峰值温度越高，石墨的抗氧化性能力越高。当粒度>0.125 mm抗氧化性的能力增强；灰分越多，氧化速度减慢（灰分在石墨表面形成保护膜）。土状石墨的氧化速度大于鳞片石墨。

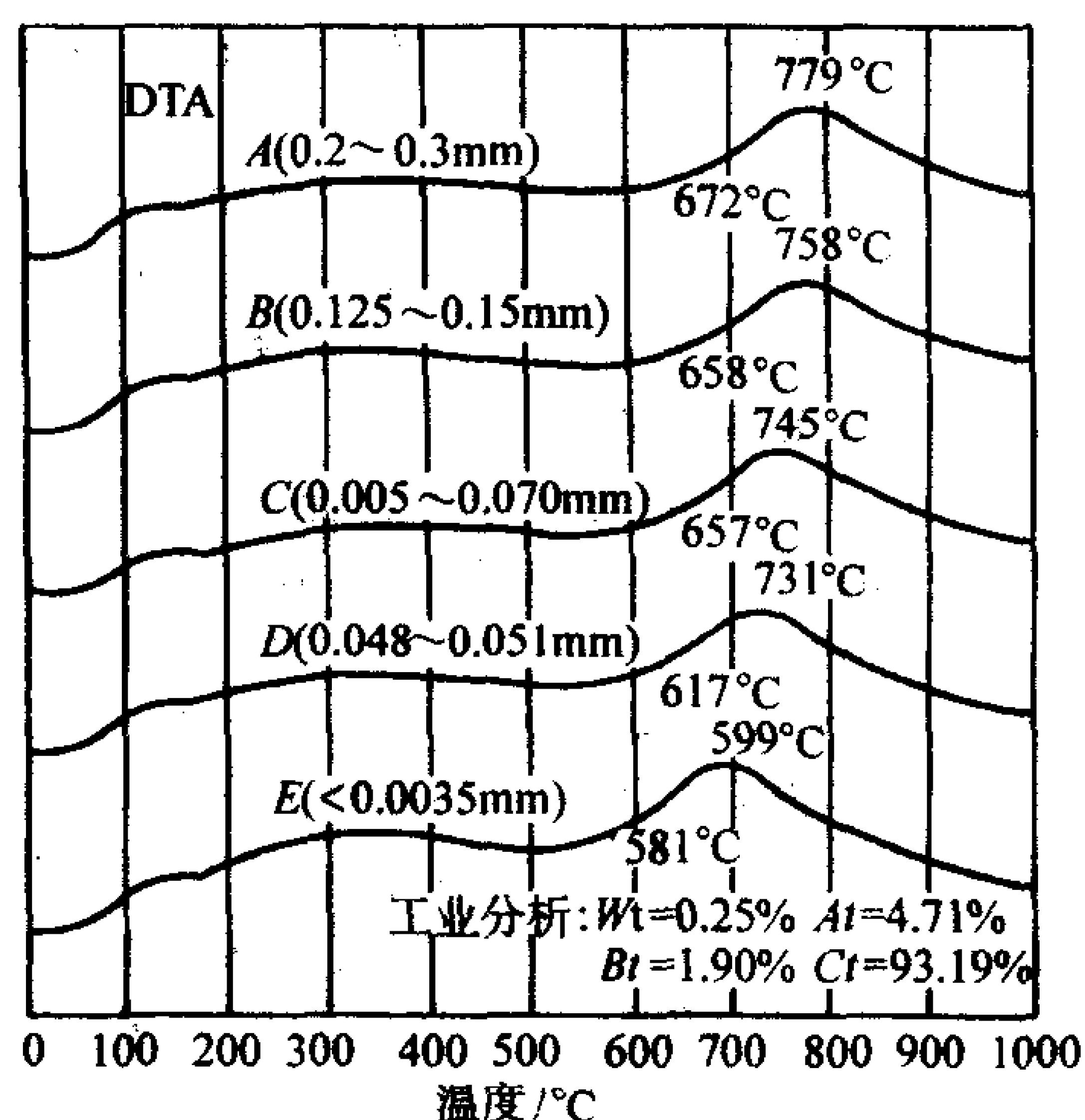


图8.5-3 不同粒度鳞片石墨的DTA曲线

1.3 焦炭

1.3.1 石油焦

石油焦是石油渣油经高温焦化处理而得到的固体产物，其碳含量高；灰分含量很低；易于石墨化；用石油焦为原料的人造石墨具有良好的导电、导热性和化学稳定性，并具有一定的强度。

石油焦是由渣油经过高温缩聚而得的产物。焦化工艺有釜式焦化、平炉焦化、延迟焦化、接触焦化和流化焦化等。其共同点都是渣油的深度裂解。最早出现的是釜式焦化和平炉焦化，焦化温度高，生成的石油焦挥发分低，硬度大，但生产效率低，目前采用较少。目前普遍采用的是在500℃左右进行焦化的延迟焦化法。从外形和特点可将石油焦分为三类：海绵状焦、蜂窝状焦和针状焦。从结构分有玫瑰花形焦、镶嵌形焦、定向纤维状焦。主要由石油焦的灰分含量、硫含量、挥发分含量、1 300℃煅后的密度等指标来衡量石油焦的质量。

1.3.2 沥青焦

沥青焦是煤沥青焦化后所得固体产物，其灰分和硫含量较低，结构致密，耐磨性和机械强度高，挥发分低，一般为3%左右，较易石墨化。与石油焦相比，灰分、含硼量较高，较难石墨化，所制造的制品真密度略低，比电阻略高。

1.3.3 冶金焦

冶金焦是由含不同挥发分和不同结焦性能的几种烟煤按一定的比例配合起来在焦炉内进行高温干馏而得到的一种固体残留物。烟煤结焦过程主要是有机质大分子热分解和热缩聚。冶金焦灰分高，一般在10%以上，不易石墨化，导电

性差。

1.4 炭黑

炭黑是一种微观结构、粒子形态和表面性能都极为特殊的碳素材料，是利用烃类物质（油类或天然气等碳氢化合物）裂解和不完全燃烧而生成的细小粒状黑色粉末状物质。

炭黑的元素组成以碳为主，同时还含有少量的但有重要意义的成分-氢、氧、硫和灰分，它们显著影响炭黑的性质。在热裂炭黑中，这些成分的含量一般少于1%（质量分数），在橡胶用炉黑中占2%~3%，在槽黑和色素炭黑中达5%~15%。

炭黑粒子是碳层面的统计组合体，由一系列处于不同氧化阶段的多环芳烃组成，这些不同的环状化合物互相重叠形成微晶，微晶道一步交错聚集，形成100~300 nm的炭黑粒子，一般来说呈同心石墨层状排列，不同类型的炭黑只是有序性的程度不同。炭黑的粒子在电镜下呈球形，在粒子中有极小的孔隙。

炭黑的结构是指炭黑基本粒子的聚集状态和程度，也是一次结构和二次结构的总称。大部分炭黑品种的粒径处于纳米尺寸范围（<100 nm）以内，它们的表面又富含活性基团，因此粒子间不可避免或多或少存在着结聚倾向，这就是结构这一概念的由来。炭黑制造过程始终处于高温条件之下，相邻粒子同时生成，互熔成链状，并占有三度空间，这被称为一次结构。而在后加工阶段，一次结构之间由于物理吸附或范德瓦耳斯力或静电而形成较为松散的结构，称为二次结构。一次结构的牢度强，不易在橡胶加工中受到破坏，这一性质对硫化胶的影响较大。相对而言，二次结构易遭受加工中机械力的破坏，故也称暂时结构。炭黑的特征是具有低、中或高结构，如图8.5-4。通常低结构炭黑由小的原生聚集体组成，可以紧密堆积和致密化；高结构炭黑由较大及高度分枝的聚集体组成，趋于阻止堆集和致密化。炭黑结构的高低可通过吸油值来衡量，所谓吸油值，即指单位质量炭黑对油类（通常为邻苯二甲酸二丁酯）的吸附体积量（ml/g）。

炭黑难石墨化，达到2 800℃以上才有部分石墨化，密度仅1.7~1.9 g/cm³。抗氧化和侵蚀能力也很差。在组成上，炭黑的灰分低，约0.02%~0.05%，且挥发分变化较大，固定碳含量因与挥发分有关故亦有很大的变化。

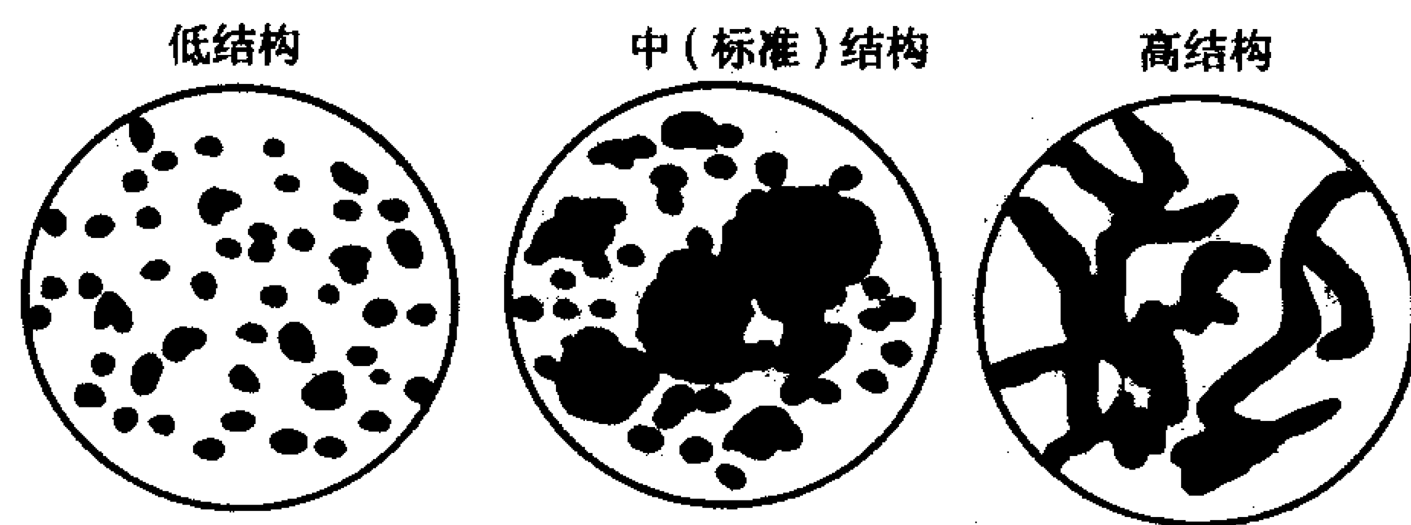


图8.5-4　炭黑的结构示意图

炭黑种类很多，根据所用原料的不同，由天然气制成的气黑、由乙炔制成的乙炔黑、由油类（重油，燃料油等）制成的灯（烟炭）黑、由煤焦油产品（萘或蒽）和天然气或煤气制成的混气炭黑等。根据所用制法的不同，有用槽法制成的槽黑、用炉法制成的炉黑和用滚筒法制成的滚筒（炭）黑等。根据产品的性能，有补强性能高的高补强炭黑、补强性能只有高补强炭黑一半的半补强炭黑、耐磨性能特别好的高耐磨炭黑和具有良好导电性能的导电炭黑等。

1.5 抗氧化剂

碳作为耐火材料的组分在使用中最大的缺点是其氧化问题，也是含碳耐火材料损坏的主要原因。碳的主要氧化反应为：



$$2C\ (gr) + O_{2(g)} = 2CO\ (g)$$



$$C\ (gr) + O_2\ (g) = CO_2\ (g)$$



$$C\ (gr) + CO_2\ (g) = 2CO\ (g)$$

碳的氧化反应在表面活性位上进行，即氧化活性中心上进行。常见的活性中心有空位、位错、其他结构缺陷及端点原子等，因此，氧化反应的速度主要取决于碳材料的结构。

碳复合耐火材料在抗渣性及抗热振稳定性方面的优势是由于石墨的存在。一旦石墨被氧化，其优势将丧失殆尽。在碳复合耐火材料中，碳的氧化要比纯碳氧化复杂得多。在碳复合耐火材料中，除了易被氧化的碳以外，还有不被氧化的氧化物及气孔。碳复合耐火材料的氧化过程模型如图8.5-5所示。由图可见耐火材料右边部分已被氧化成为脱碳区。在脱碳区内，碳已被氧化，所形成的孔隙和原气孔构成许多扩散通道（图中用虚线示出一条）。在这种情况下，碳氧化过程可描述为：氧气穿过试样表面的边界层，通过扩散通道进入砖内，到达气－固界面，在界面和碳进行反应，反应产物通过扩散通道扩散出去。

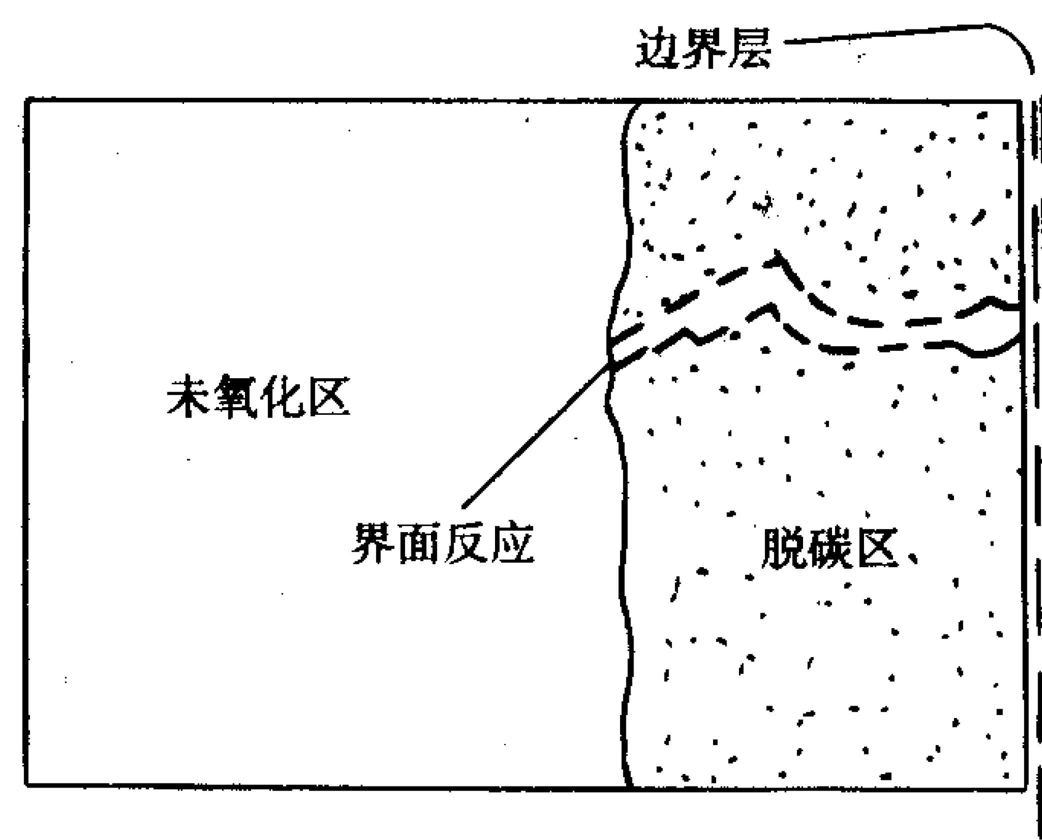


图8.5-5　碳复合耐火材料的氧化过程模型

目前，作为解决氧化问题的手段而使用的最有效的方法是添加金属、合金、碳化物、硼化物等非氧化物以及防氧化陶瓷涂层技术。在碳复合耐火材料中非氧化物添加物的作用原理大致分为两个方面：一方面是从热力学观点出发，即在工作温度下，添加物或者添加物与碳反应的生成物与氧的亲和力比碳与氧的亲和力大，优先于碳被氧化从而起到保护碳的作用。另一方面，即从动力学的角度来考虑，添加物与O_2、CO或者碳反应生成的化合物改变碳复合耐火材料的显微结构，如增加致密度，堵塞气孔，阻碍氧与反应产物的扩散等。图8.5-6为常用的添加物和氧反应的标准自由能与温度的关系，此图给出了添加物与氧亲和力的大小，据此可以判断它们是否可以对碳的氧化起到抑制作用。在有固体存在且温度达1 000℃以上时，气相中CO_2和O_2的量都甚微，这时，碳的氧化是否被抑制取决于CO是否可被还原为碳。

1.5.1 金属和合金

作为碳复合耐火材料抗氧化添加物的金属和合金有Al、Mg、Si、Al-Mg、Al-Si、Al-Ca等，金属铝为常用的抗氧化添加物。

若在使用温度为1 500℃，压力约为1 atm（1 atm = 101 325 Pa），金属铝与碳共存时，容易生成稳定的Al_4C_3。碳在高温下被氧化，主要生成CO（g）与CO_2（g）。但在1 000℃以上时，几乎生成CO（g），所以使用中的耐火材料气孔内的气相可以认为几乎都是CO（g）。在CO（g）为1 atm左右，Al_2O_3变为稳定相，故Al_4C_3与CO（g）反应而生成Al_2O_3。但Al-C-O系在高温时有多种气相存在，在

Al_2O_3 (s) 和 Al_4C_3 (s) 共存下，分压高的气相 Al (g) 和 Al_2O (g)，可以认为主要变为这些气相而蒸发。这些气相将与CO (g)反应，冷凝成Al_2O_3。由于生成Al_2O_3 (s) 引起体积膨胀，所以能促进致密化，减少开口气孔率，同时在表面附近冷凝的Al_2O_3 (s)使表面致密化，阻止氧气侵入。

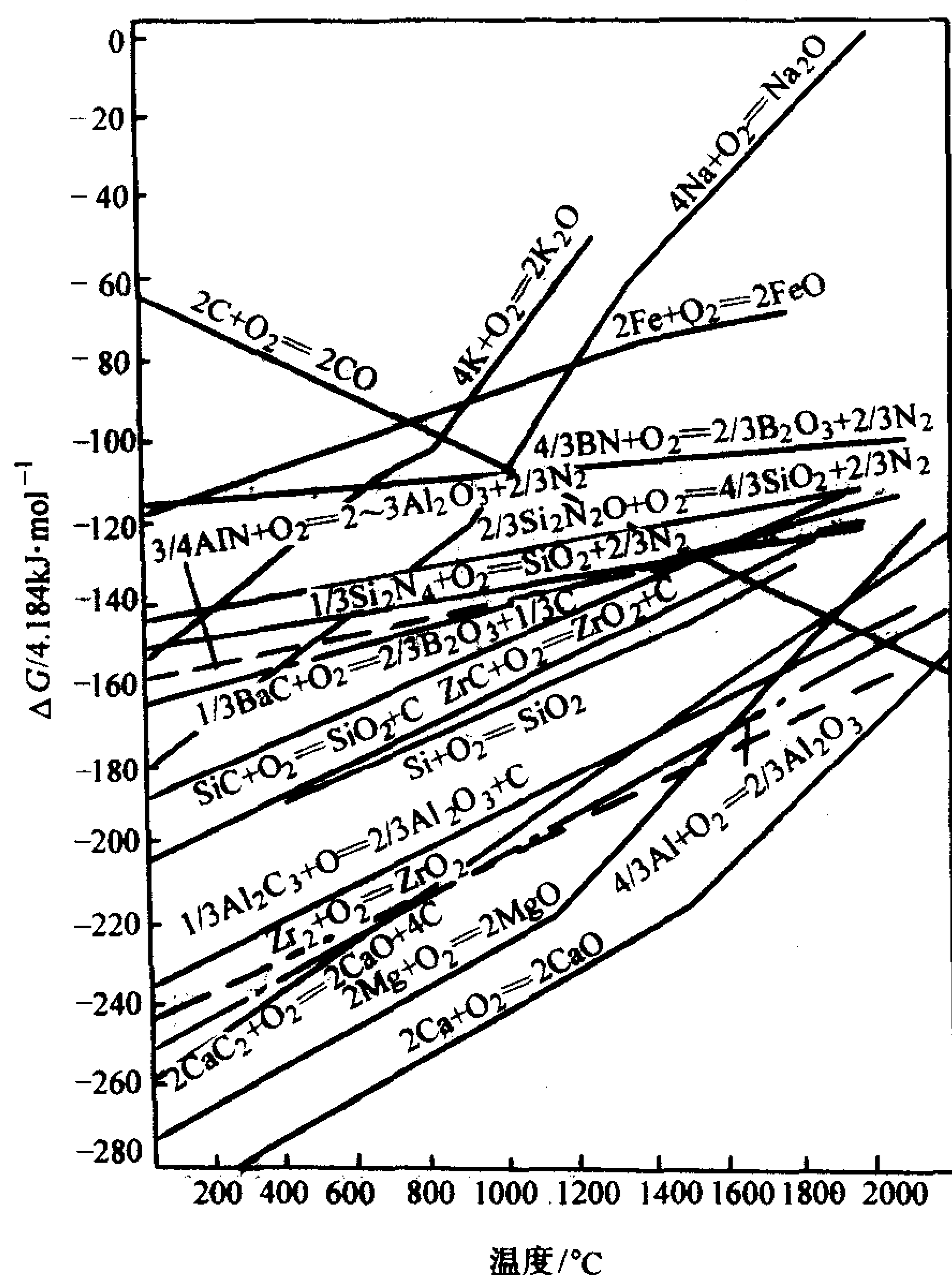


图 8.5-6　添加物与氧反应的标准自由能的变化

对于硅粉及SiC粉，Si大约在 1 000 ℃开始与C反应生成β-SiC，约 1 200℃时生成Si_3N_4，最终是SiC和Si_3N_4 两晶相共存，并与CO反应生成SiO等气体，气体向外扩散至脱碳层，被氧化生成SiO_2，沉积在气孔内，堵塞了气孔，降低了扩散流量，从而提高了含碳耐火材料的抗氧化性。

采用合金作为抗氧化剂，具有分步抑制氧化反应进行的优点。就AlMg来说，Mg (g)首先蒸发而且与CO (g)反应生成C (s)和MgO (s)。MgO (s)有利于在耐火材料表面附近形成 MgO 致密层。接下去Al_4C_3 (s)起抑制氧化的作用。就AlSi而论，首先生成SiC (s)，其次生成Al_4C_3 (s)。第一阶段Al_4C_3 (s)起抑制氧化的作用，而且Al_4C_3 (s)消失后，SiC (s)起抑制氧化的作用。

1.5.2　碳化物和复合碳化物

碳化物有B_4C和SiC，复合碳化物有Al-B-C系和Al-Si-C系。在Al-B-C复合碳化物中有$Al_3B_{48}C_2$，$AlB_{12}C_2$和$Al_8B_4C_7$ 三种复合碳化物，其中$Al_8B_4C_7$ 对碳复合耐火材料具有优良的抗水化性和抗氧化性。在 Al-Si-C 系复合碳化物中有 Al_4SiC_4，Al_8SiC_7 和$Al_4Si_2C_5$ 三种复合碳化物，其中Al_4SiC_4 与含碳材料中的CO气体发生反应，生成的Al_2O_3 和SiO_2 沉积在材料的表面上，形成Al_2O_3-SiO_2 质保护层，而抑制了碳的氧化。

1.5.3　硼化物

硼化物有ZrB_2、Mg-B、CaB_6 等，在碳复合耐火材料中，通过添加这些硼化物，与材料中的CO气体相反应，生成B_2O_3 和C,因而提高了抗氧化性。ZrB_2 防止氧化的效果在 700 ~ 1 200℃时最明显，因为此温度范围内大量生成B_2O_3 溶液，起到保护层的作用，但在 1 200℃以上时，B_2O_3 蒸发量增大，抑制氧化的作用减少。

2　碳复合耐火材料结合剂

在碳复合耐火材料的生产过程中，骨料都是些脊性料。需要将不同粒度的颗粒和细粉黏结起来形成可塑料，便于制品成形，经处理后结合剂炭化的结合炭形成的炭网络将骨料形成一个完整，有一定强度和理化性能的整体。结合剂的性能影响混练、成形等操作过程，同时也影响制品的理化性能和使用性能。结合剂的种类、炭化的条件等影响结合炭的显微结构和性能，进而影响制品的使用性能。

对于液体结合剂应具备：①在室温下应有一定的黏度和流动性，对骨料应有良好的润湿性能而且无时效硬化现象；②在干燥过程中要进一步聚合形成镶嵌结构使制品有较高的强度；③在干燥热处理过程中制品不产生过大的体积收缩(或膨胀) 以免制品产生裂纹；④制品在升温炭化过程中应有较大的残炭量，同时炭化以后碳素聚合体有良好的高温强度；⑤生产结合剂的原料来源容易，结合剂的价格便宜。对于固体结合剂应树脂含量高；残炭高；软化点要适中。

酚醛树脂及焦油沥青常被用作含碳耐火材料的结合剂，因这些结合剂与耐火骨料和石墨间有良好的润湿性，所以可使结合剂均匀地分布在颗粒及石墨的表面，尽可能形成连续网络，且碳化后可形成连续的结合碳骨架，有利于提高制品的强度及抗侵蚀性。

2.1　结合碳结构

在碳复合耐火材料中常用的结合剂有煤焦油沥青及酚醛树脂等。结合剂在加热时约 200 ~ 800℃ 分解，放出 CH_4、CO 及 H_2 等气体，同时生成固定碳。不同结合剂的炭化过程也不同，生成的结合碳的结构结晶特性和耐氧化性等也因结合剂的种类不同而异。

煤焦油沥青及酚醛树脂的炭化产物的结构主要取决于炭化过程是在固相还是在液相中进行。酚醛树脂的炭化在没有形成液相层叠结构之前就固化了，芳香族高分子没有层叠取向，晶体结构发育不发达，因此就形成了各向同性碳-玻璃碳，有机分子在炭化中维持固相，残留下有机分子的取向，形成各向同性碳，最后形成高分子链的玻璃碳。

沥青的炭化产物呈两种结构，一种是镶嵌结构，另一种是流动状结构。这两种不同结构的产生是由于不同的炭化机理造成的。沥青的炭化是液相炭化，在炭化过程中，沥青先熔化，产生中间相小球体，小球体不断长大和粗化，发展到一定程度互相融合而形成中间相。这种中间相是由任意取向的各向异性小块 (＞10 μm) 组成的，这就是镶嵌结构。如果粗化后的中间相在一定条件下变形而产生某种程度的择优取向，形成纤维状结构，这就是流动状结构。组成不同的沥青所得炭化产物的结构不同。

沥青和树脂复合结合剂炭化后的组织结构比单一结合剂更优异。当酚醛树脂与沥青混合后共炭化时，在两者炭化组织的界面上会形成细粒镶嵌状组织。并指出，当沥青和树脂的品种及配比选择合适时，混合物炭化后会全部呈现出均一的细粒镶嵌状组织。这说明沥青的存在不但使树脂炭化物的光学组织由原来的各向同性变成各向异性，而且沥青炭化物的各向异性程度也随之减弱，由粗粒镶嵌状变为细粒镶嵌状。

2.2　沥青类结合剂

煤焦油沥青是焦油在 360℃以下的所有馏分馏出后而得的一种质地较硬又具有弹性的可熔性残渣，它是高度缩合的

碳-杂环化合物及其缩合后的产物的复杂多相系统，即是多种高分子化合物的混合体。在耐火材料工业中主要用作含碳耐火材料的结合剂，既可单独作结合剂，又可与焦油或酚醛树脂等配合作结合剂。

2.2.1　煤沥青的组成

煤焦油沥青是由多种碳氢化合物组成，据研究组成沥青的化合物在5 000种以上，它不完全溶解于目前所知的任何一种溶剂，很难从煤沥青中分离出单一的化合物，沥青中的化合物对热极不稳定，分离出的物质也不是原来的化合物，只有根据相似相溶的原理用不同的溶剂对沥青进行萃取，将它分为若干组，具有相似的分子结构的化合物为一组。

据凝胶渗透色谱分析沥青的分子量在2 000～3 000，它的碳含量高，氢含量低，同时还有O、S、N等杂原子。对沥青的组成分析方法有多种，主要有：①石油醚、苯、吡啶分组法；②正己烷，丙酮，苯分组法；③喹啉分组法。目前普遍采用喹啉分组法这个系统。

1）低分子组分(BS)　低分子组分即能溶于苯中的物质，是一种低分子组分，由多种碳氢化合物组成，平均分子量为几百，它在沥青中不是黏结作用的主要成分，也不是产生残炭的主要成分，它的主要作用是降低沥青的软化点而作为一种溶剂存在，它的存在有利于沥青对骨料的浸润和渗透，以提高成形时泥料的可塑性。

2）γ-树脂(BI-QS)　γ-树脂是一种中分子量的组分，平均分子量300～2 000，它是沥青中起黏结作用的主体，它在常温下为固态，受热后呈液态最后形成焦炭，它也是结焦的主要成分。沥青中γ-树脂的含量直接影响到制品的体积密度和强度，对于沥青希望有较高的γ-树脂，至少应达到20%～35%。

3）QI　QI是沥青中的高分子组分，平均分子量在2 000以上，它在高温下基本转化为残炭，它在沥青中没有黏结性，它的存在可以提高制品的强度、体积密度和热导率。QI越高残炭越高，但QI过高会降低沥青的黏结性能。在工业分析中将BI称之为游离炭，实质上它是QI＋γ-树脂，它类似于悬浮于沥青胶体中的炭黑颗粒，是结焦的晶种。QI高的沥青不适合于作为浸渍。

2.2.2　煤沥青的性质

衡量煤沥青的性质通常用软化点、挥发分、残炭率、组分、水分、黏度等指标。沥青的性质都随软化点的不同而不同，由原料的质量和制取条件所决定。

1）软化点　沥青是非晶状态的固体，没有固定的溶化温度，只存在着从固态到液态的逐步转化的过程。软化点是沥青失去原有的脆性转化为液态的过程中的某个温度点。软化点是划分沥青的标准，软化点的测定方法有多种：环球法、立方空气法、水银法。目前采用的方法多为环球法。根据软化点，沥青可分为：软沥青小于75℃，中温沥青75～90℃，高温沥青90～100℃。特硬沥青大于140℃。煤沥青的软化点也是工业生产控制生产过程的一个重要参数，煤沥青的软化点也与其组分有直接的关系，软化点增加BI含量增加，BS含量减小。

2）黏度　黏度和软化点实质上都是反映沥青的同一性质，即可塑性。影响沥青在骨料中的分布，决定坯料的可塑性，作为浸渍剂使用时影响浸渍效果，沥青的黏度主要受温度的影响，温度上升黏度急剧下降，在一定的温度范围内有急剧改变的特征，软化点高的沥青在低温下黏度较大，但加热到适当的温度后黏度急剧下降，如图8.5-7所示。煤沥青的黏度可加入适当的添加剂来改变，常有糠醛，煤油、苯、油酸、喹啉等，可使黏度大幅度下降。

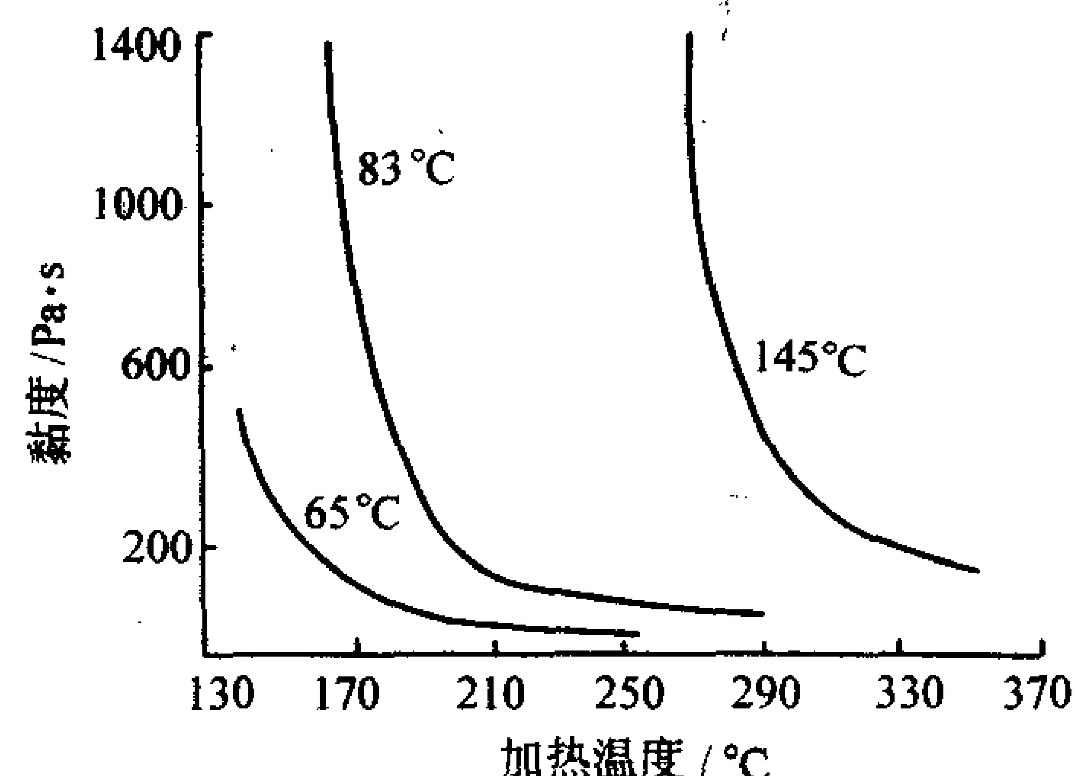


图8.5-7　沥青黏度与温度的关系

3）沥青的表面性质　沥青的表面性质影响沥青与骨料在混合时的浸润、涂布、渗透、黏附、吸附等。沥青的表面性质主要由表面张力和润湿角来衡量，它们都受温度的影响，温度较低时表面张力很大，表面张力随温度的升高而降低，润湿角也降低，但在相同的温度条件下软化点越高，表面张力越大，润湿角也越大，如图8.5-8。

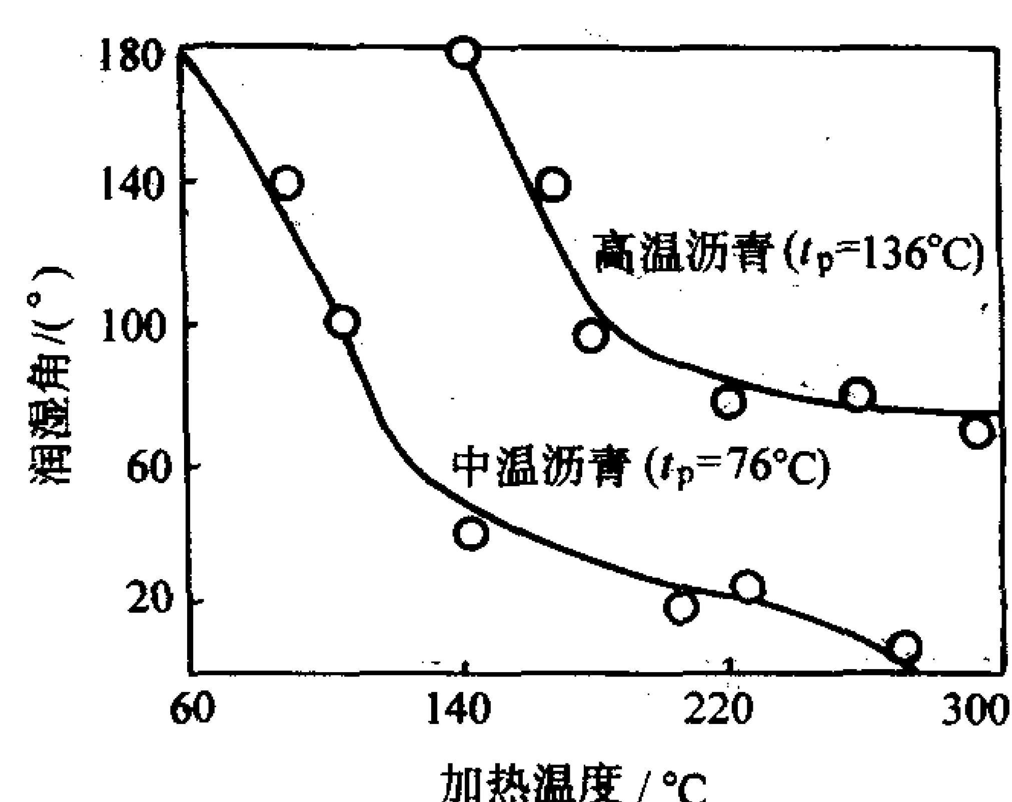


图8.5-8　沥青润湿角与加热温度的关系

4）沥青的残炭　作为结合剂使用的沥青，沥青的残炭影响制品的性能，残炭越多，制品就越能形成牢固的碳网络，希望残炭越多越好。沥青的残炭取决于沥青的组成、炭化过程中的升温速度和环境压力的影响。BI越多，残炭增加；升温速度越快，残炭下降；压力增加，残炭增加。此外，沥青等作为结合剂使用时，在填料存在的情况下，残炭通常增加。

2.2.3　煤沥青的改性处理

对煤沥青改性处理的主要目的是改善其结焦性能和显微结构及对骨料的润湿性，主要方法有：

1）在适当的压力下对煤沥青加压热处理并蒸馏（热聚法），用这种方法得到的沥青有较高的γ-树脂含量；

2）用压缩空气吹炼加热熔化的沥青（氧化法），使沥青中分子发生缩合，使BI增多；

3）添加化学品（催化法），主要有$AlCl_3$、炭黑、S及其化合物、硼酸及其盐、过二硫酸铵、硝基化合物等，增加残炭和控制结构；

4）添加表面活性剂　主要有油酸、硬脂酸、苯烯等。

2.2.4　煤沥青的炭化及炭化产物的结构

在无氧条件下，在室温～200℃沥青软化，处于流动状态，并有少量轻馏分析出。在200～300℃排出水分、氧化碳、轻油，并且部分进行缩聚，使沥青中的轻质组分缩聚成分子量大的QI。300～500℃沥青发生热分解和脱氢缩聚等一系列反应，在这个温度范围内，随着温度的升高，逐步形成分子量大的热力学稳定的多核芳香烃平面大分子，借热运动相互叠合、取向，依据表面张力形成中间相小球体，中间相

小球体长大并变形，形成层状分子排列，最后固化成半焦。这个阶段是沥青炭化的关键阶段，控制着焦炭的结构。500～800℃芳香烃系的周边大部分氢和碳氢化合物断键放出气体，小的微晶长大而完成沥青的炭化。

煤沥青的炭化产物的结构受到原料沥青的种类、组成、热处理条件及外加物的影响。炭化产物的结构有流动状、粗镶嵌状和细镶嵌状。从组成来看，QI越多，中间相小球体难于融并而直接固化形成细镶嵌结构，γ-树脂易于形成流动状结构。此外，一定数量的氧和硫的存在会改变沥青的反应性能，强烈地影响沥青炭的显微结构，使其从粗镶嵌结构转化成细镶嵌结构。当存在量较大时，甚至会阻碍中间相的形成，从而使沥青变为难石墨化碳。

2.2.5 石油系沥青结合剂

虽然煤沥青广泛用作为碳石墨材料的结合剂，但它在生产过程中易于污染，人们在寻求利用石油系产物来代替煤沥青。重质油能作为石油系结合剂的原料。重质油芳构化程度不高，硫及灰分含量较高，要作为结合剂须对重质油进行热处理。

重质油是指：原油蒸馏后的残渣；进行萃取时的石油残渣；热裂化及催化裂化等裂化反应的残渣。各国都在竞相开发石油系结合剂，如日本九州耐火材料公司、荷兰胡文格钢铁公司。较有特色的是荷兰用石油加工的副产品制取的特种树脂，只在混练时加温70～80℃，成形制品不需再烘烤。日本对石油系结合剂的研究较多，申请的专利也较多。以下为几个较典型对石油系产物处理的例子。

① 对石油系油类在催化剂（无催化剂）存在的条件下，用水蒸气进行热分解得到重质油，再让重质油聚合而得到结合剂。

② 对石油系重质油进行溶剂抽提，除去其中的饱和脂肪族碳氢化合物，再进一步在常压下或减压下进行热处理而得到的半固体状的重质油作为结合剂。

③ 对石油系重质碳氢化合物在600～1 000℃进行热分解，然后蒸馏分解生成物而得到沥青状物质作为结合剂。

2.3 酚醛树脂

酚醛树脂是酚类（主要是苯酚或甲酚）和醛类（主要是甲醛或糠醛）在催化剂（碱或酸）存在的条件下进行缩聚反应的生成物，是第一个人工合成的高分子化合物，广泛用于各个领域。由于酚醛树脂残炭率高；黏结性好，能在常温下混合成形，成形的坯体强度高；有害物质含量少，可改善作业环境，目前广泛作为碳复合耐火材料的结合剂使用。

2.3.1 酚醛树脂的种类

1）热固性酚醛树脂（甲阶酚醛树脂）　甲阶酚醛树脂由甲醛与苯酚按质量比F/P＝1～3，在碱性催化剂（无机碱，如氢氧化钠、氢氧化铵、氢氧化钡、氢氧化钙等和有机碱，如乙胺）作用下生成。

甲阶酚醛树脂通过加成和缩合反应而形成，含有羟基（—OH）和羟甲基（$—CH_2OH$）还有一定的醚键（$—CH_2OCH_2—$）；分子量较低，为150～400，是直链型和支链型的混合物，它溶于酒精、丙酮等有机溶剂中。

液状甲阶酚醛树脂的黏度与树脂的分子量大小、溶剂种类和树脂含量有关。常温下的黏度在0.02～100 Pa·s范围内，而且其黏度也随温度而变化，温度升高黏度下降。同时存在着黏度随存放时间而变化的现象，存放时间延长，黏度变大，存放期过长会凝固而无法使用。一般夏季存放时间为2～3个月，冬季要长些。用甲阶酚醛树脂作为结合剂时，可借助于加热使其发生硬化。也可在常温下加酸促使其硬化，其硬化过程为甲阶酚醛树脂的进一步缩聚反应，即由甲阶酚醛树脂（初期酚醛树脂）经过乙阶酚醛树脂最后缩聚成为丙阶酚醛树脂（末期酚醛树脂），成为不溶不熔的硬化体。

在常温下，甲阶酚醛树脂加酸与加热作用相似，也会促使其架桥聚合，一般在常温下加入酸使其pH值小于2时可发生硬化作用。作为固化剂的酸有石油磺酸、苯磺酸等。

2）热塑性酚醛树脂（线性酚醛树脂、酚醛清漆）　线性酚醛树脂由甲醛（F）和苯酚（P）按摩尔比F/P ＝ 0.6～0.9，酚过量，在酸性催化剂（常用盐酸，硫酸，草酸，氯代醋酸和苯磺酸）经加成缩合作用下生成，分子质量为400～1 000。

线性酚醛树脂在较低温度下可长时间存放，但未反应的酚会挥发掉，使黏度略有升高。在较高温度下存放时，会发生再聚合现象，分子量增大，也会使黏度升高。线性酚醛树脂可溶于有机溶剂，如甲醇、乙醇、乙二醇等醇类及丙酮等。因此用作耐火材料的结合剂时，为了取得较为合适的性度，可用有机溶剂来调整。线性酚醛树脂除有液体状外，还有固体状，其熔化温度随分子量的增大而提高，加入苯酚可使其熔点降低。固态线性酚醛树脂加热时出现热塑性。为了使其硬化，必须加入六次甲基四胺或甲阶酚醛树脂作为硬化剂。六次甲基四胺的加入量为线性酚醛树脂的5%～15%。

2.3.2 酚醛树脂的硬化

1）热塑性酚醛树脂需加入六次甲基四胺（商品名乌洛托品），$(CH_2)_6N_4$ 才能硬化，六次甲基四胺受热生成亚甲基（$—CH_2—$）起到架桥作用，使树脂形成不熔不溶的体型大分子而硬化。在无润湿剂时六次甲基四胺与树脂120～130℃反应，加入润湿剂反应温度降低到约90℃左右，缩合有水，并放出氨气。用甲阶树脂作硬化剂发生缩合，产生缩合水，不放出氨气。

2）热固性酚醛树脂受热进一步发生缩合或在pH＜2时进一步缩合形成体型大分子，同时放出缩合水而硬化。

2.3.3 酚醛树脂的炭化

1）酚醛树脂的炭化率　按理论计算，热固性树脂的炭化率为64.28%，热塑性树脂的炭化率为68%，对于实际使用的树脂，因为含有残留未反应的酚、甲醛，也多含有较不稳定的羟甲基酚，以及水分等，所以要获得理论计算的残炭量相当困难，实际的实验值大多不超过50%～55%。若加入溶剂还要低些，酚醛树脂的炭化率与醛/酚比、催化剂种类、反应时间、温度有关，热塑树脂还与加入的六次甲基四胺的量有关。

2）酚醛树脂的炭化过程　酚醛树脂的炭化过程是一个热分解和热缩聚的过程，室温～300℃放出H_2O、酚、甲醛；300～600℃缩聚、热解，放出热解水、CO、CO_2、CH_4、酚、甲酚二甲酚；600℃以上产生H_2、CO_2、CH_4、苯甲酚等，炭化物发生收缩而致密。

3）炭化产物的结构　酚醛树脂先硬化后炭化，属于固相炭化，炭化后的产物为各向同性的玻璃炭，难于石墨化，气孔多，活性点多，易于氧化。

2.3.4 酚醛树脂的改性

酚醛树脂在加热过程中放出H_2O，使其不适合于作为含游离CaO的耐火材料的结合剂。据分析，游离CaO和H_2O反应处于平衡状态（$\Delta G^{\circ}=0$）时的温度为$T=795$ K（522℃），超过此温度$Ca(OH)_2$即发生脱水反应。可见在约500℃以下，H_2O的大量排出是有害的。

为了使酚醛树脂能适应作为含游离CaO的碱性碳复合耐火材料结合剂的要求，必须对酚醛树脂进行改性处理，利用酚羟基（—OH）的反应活性，通过化学反应，用其他基团替代—OH基团，使在树脂加热分解过程中H_2O的产生得以消除或尽量减少，如用碳酸亚羟酯类、聚异氰酸酯、脂肪族醇类、环氧化合物等。

通常在碳复合耐火材料中引进金属的方法是直接添加金属粉，但由于金属粉和耐火材料之间的相对密度及粒度等的不同，极难分散均匀，若将金属粉微细化又有安全方面的问题。为了解决这个问题。用金属对酚醛树脂进行改性处理，使金属粉在酚醛树脂中产生化学结合，使之能够成为结合剂的成分，在混炼时充分均质的分散的。其方法是用以式M（OR)表示的有机金属化合物使酚聚合，其中M代表金属，这个金属起着架桥剂的作用，例如Si、Ti、Al、Cr等；R代表烷基，这个烷基的碳原子数在1～2的范围内较好。例如甲基，乙基等。金属改性酚醛树脂中含有的金属量因金属的种类而不同，但大致在10%（质量分数）以下。

2.4 沥青-树脂复合结合剂

结合剂炭化后的组织结构对碳复合材料的性质有显著影响。由于沥青和树脂各有自己的特点，人们希望通过两者的混合而获得最理想的性能和结构。若单独使用沥青作结合剂，在烧成或使用时结合剂炭化形成流动状结构，虽然石墨化程度高，但在结合碳内部产生裂隙，使碳结合组织破坏，韧性降低，因而制品的强度降低。而单独使用树脂作结合剂，炭化后形成玻璃状结构，结合碳的石墨化程度低，导致抗氧化性变差（约450℃时开始氧化)，并且它炭化后形成均一的组织，使得抵抗裂纹扩展的能力变差。当两种结合剂复合使用时能形成微细镶嵌结构，可使炭结合组织的破坏韧性及抵抗裂纹扩展的能力都提高，从而提高碳结合制品炭化后的常、高温强度，使其抗热振性和抗渣性能优良。同时沥青价廉，因而也可以降低成本。

沥青与树脂作为复合结合剂时，沥青与树脂的配合比例要适当，两者均匀分散，搭配恰当，可提高炭化率，同时应控制沥青的BS和QI，沥青和树脂的比例按重量比可控制在0.2～5之间，最好酚醛树脂为沥青量的40%～60%之间。

3 镁碳耐火材料

镁碳砖是20世纪70年代兴起的一种新型耐火材料。它是以高温死烧镁砂或电熔镁砂和碳素材料为主要原料，用碳质结合剂，经混炼、成型、烘烤制成的不烧耐火材料。

镁碳砖最早是日本九州耐火材料公司渡边明等研究发明的，于1970年在高功率、超高功率电炉的热点部位及底吹转炉的供气嘴开始试验，并得到推广应用。之后又扩大应用到钢包和铁水罐车上。1977年日本川崎钢铁公司千叶厂引进了Q-POB转炉，其转炉炉底及风口选用树脂结合MgO-C砖，取得巨大成功，从而开创了含石墨的复合耐火材料在转炉上应用的先例。同焦油浸渍烧成的镁白云石砖相比，转炉寿命约提高13～16倍。与焦油或沥青结合的如铸锭用塞头砖、连铸用滑板、水口砖、浸入式水口，以及转炉炼钢初期的白云石砖相比，这些耐火材料残碳量不大于5%，碳主要为无定形碳，主要填充在砖的气孔部位，而MgO-C砖利用了天然鳞片石墨难于被熔渣润湿、热导率高以及热膨胀系数小等特性，大大改善了碱性耐火材料的耐剥落性能和抗炉渣侵蚀性能，而且镁碳砖本身是不烧制品，同烧成砖相比可节省80%左右的能源消耗，因而，这类耐火材料可以说是“划时代”的耐火材料。

3.1 MgO-C砖的性能及影响因素

MgO-C砖与别的砖相比，生产工艺上的最大差别是不经烧成，并且砖中含有一定数量的石墨，因此，其抗氧化性、高温强度、高温体积稳定性，以及抗热振性、抗渣侵蚀性等随石墨的引入而变化的规律，对MgO-C砖的使用寿命影响极大。

3.1.1 影响MgO-C砖抗氧化性能的因素

MgO-C砖，首先应具有良好的抗氧化性，才能充分发挥石墨的优良性能。添加防氧化剂是抑制MgO-C砖氧化的主要方法，如Al、Si、Al-Si、Al-Mg、SiC、BN、CaB_6、O′-Sialon等。它们优先与氧气反应形成碳化物和氧化物，并产生体积膨胀，堵塞或填充气孔而使砖致密化，从而提高制品的抗氧化性而使抗侵蚀性得到加强。

通常以添加多种防氧化剂的效果为佳。例如，Al-Mg粉或者Mg粉同含硼物质（BN、B_4C、ZrB_2等）联合加入MgO-C砖中可明显地提高其抗氧化性能。B_4C等含硼物质与金属粉联合加入时对提高MgO-C砖的抗氧化性比单一金属粉的效果更佳。其原因是因为B_4C同CO反应生成B_2O_3并沉积C所致。这种分离出来的C非常均匀地分布在MgO-C砖的基质中，空隙被填充，渗透能力降低。此外，从B_4C中产生的B_2O_3又可很容易地和MgO反应生成诸如$3MgO\cdot B_2O_3$（共熔点为1 407℃）等低熔点物质，它们在MgO-C砖表面生成一层液相层阻止熔渣和氧气的侵入。进一步研究表明，添加抗氧化剂是提高MgO-C砖抗氧化性的根本措施，其中以金属粉和含硼物质等联合加入的效果最佳。

3.1.2 MgO-C砖高温强度的改善

提高MgO-C砖的高温强度的技术措施主要是控制镁砂颗粒分布和添加能提高强度的添加剂。

以镁砂颗粒分布符合Andresen规律和配入18%石墨的MgO-C砖研究了配比系数（颗粒料加入量与细颗粒加入量之比n）和镁砂临界颗粒尺寸（D_{max}）对高温抗折强度的影响，结果表明，随着镁砂颗粒配比系数（n）值的增大，MgO-C砖在1 400℃时的抗折强度下降，但下降幅度不大。然而，添加合金粉却能显著地提高MgO-C砖在1 400℃的抗折强度。镁砂临界颗粒尺寸对MgO-C砖在1 400℃时抗折强度有强烈的影响，即随D_{max}值下降，MgO-C砖在1 400℃时的抗折强度明显上升。并且，加入合金粉者在1 400℃时抗折强度比不加合金粉者在1 400℃时的高温抗折强度高得多。

随着配比系数值减小和镁砂临界颗粒尺寸下降，MgO-C砖基质中镁砂细颗粒增加，石墨在镁砂细颗粒中分布更为均匀，镁砂细颗粒间接触增加，因而高温抗折强度上升。

因此，获得高温抗折强度高的MgO-C砖，可采用如下技术措施：

① 降低镁砂颗粒的配比系数；
② 减少镁砂临界颗粒尺寸；
③ 添加能提高高温强度的添加剂。

其中，加入金属或合金粉是提高MgO-C砖高温强度的最有效的技术措施。

3.1.3 提高MgO-C砖抗热振性的措施

MgO-C砖由于石墨的取向，主裂纹弯曲扩展和裂纹在石墨中分岔，使断裂路程大大增加。由于片状石墨具有很好的挠曲性，弯曲很大角度也不会断裂，以及石墨基底滑移等塑性变形可吸收大量能量，因此，MgO-C砖的断裂功比相应不含石墨的要大得多。石墨结构中，层与层之间的结合力很弱，结合剂很难润湿这些基底层，只能在石墨边缘有结合作用。所以，石墨和MgO-C砖中分布着大量裂纹，从而导致MgO-C砖的弹性模量比相应不含石墨的低。MgO-C砖中石墨含量越大，热导率越大，弹性模量和热膨胀越小，因此，导致MgO-C砖具有良好的抗热振性能。

MgO-C砖中通常加入抗氧化剂，但这些添加物的副作用是在抗氧化性的同时提高了其弹性模量和热应力，从而降低了MgO-C砖的抗热振性。而且，存在着越是抑制氧化效果大的抗氧化剂，越会降低MgO-C砖的抗热振性的问题。所以，抗氧化剂一般应尽量少加。如添加Al-Mg合金粉，当加入量低于2.5%时，随着Al-Mg合金粉量增加，MgO-C砖热应力提

高的速率较快；但是，当Al-Mg粉量高于2.5%时，可能由于金属良好的延展性、可塑性和导热性，MgO-C砖热应力提高的速率变慢。

研究还表明，随着镁砂配比系数的下降和临界颗粒尺寸的减小，MgO-C砖的热应力上升，加入4% Al-Mg合金粉时更加突出。

通过MgO-C砖的抗热振性试验看出（将MgO-C试样浸入1 500℃的铁水中90 s后迅速放入室温水中30 s，重复8次），$n=0.3$ 和 0.4 的MgO-C试样均有裂纹，而 $n=0.5$ 和 0.6 的MgO-C试样却没有裂纹。在 $n=0.5$，$D_{max}=3$ mm，Al-Mg粉加入量不超过2.5%时，MgO-C砖没有产生裂纹；相反，在Al-Mg粉加入量高于2.5%时，在同样的条件下，MgO-C砖出现了裂纹。

3.1.4 MgO-C砖的抗侵蚀性

MgO-C砖通常具有优异的抗侵蚀性。它除取决于主原料纯度外，还受镁砂发育情况、粒度和石墨含量以及添加剂的影响。

镁砂作为主原料对镁碳砖抗侵蚀性有重要的影响。提高MgO含量使镁砂中的方镁石直接结合程度增强，控制C/S比可以减少低熔相生成量及液相生成温度，因此，MgO含量和C/S比是衡量镁砂的重要指标。其次高C/S比有利于提高MgO在高温下与石墨共存的稳定性。

镁砂的体积密度、方镁石晶粒的大小对镁碳砖的耐侵蚀性影响也很大。方镁石晶粒越大，失重越小。因此，生产高性能的镁碳砖，应选择 $CaO/SiO_2<1$ 或 $CaO/SiO_2>2$，体积密度高、晶形发育好的电熔镁砂作主要原料。

此外，MgO-C砖的抗侵蚀性随镁砂配比系数的增大而上升。原因是配比系数增大时，在MgO-C砖基质中镁砂大颗粒增多，且石墨堆积所占的体积分数增多，因而MgO-C砖的抗侵蚀性提高。研究表明，镁砂临界颗粒尺寸增大时，MgO-C砖的抗侵蚀性下降，但当 $D_{max}\approx2.5$ 时，MgO-C砖的蚀损速率却开始变得平缓。因为 D_{max} 增大，镁砂颗粒数量即减少，在同等石墨含量的情况下，使分布更为集中，镁砂颗粒的接触减少，在石墨被氧化后，镁砂颗粒容易脱离MgO-C砖而游离进入熔渣中，因而蚀损率变大。

选用95%～96%的高纯石墨是提高镁碳砖耐用性的最有效的手段，但是高纯石墨生成液相量少，氧气易渗透到砖内使石墨发生氧化脱碳，因此必须加入抗氧化剂才能使抗侵蚀性得到加强。

3.1.5 MgO-C砖的残余膨胀

MgO-C砖经高温处理或者在高温使用后会产生较大的残余膨胀，因此，在苛刻的热应力条件下使用时较容易产生剥落损坏。其原因有二：一是由于镁砂骨料与基质的热膨胀系数不匹配，前者热膨胀系数大而后者热膨胀系数小，在高温中产生了壳状气孔，而使MgO-C砖组织结构中的相对部位在冷却过程中不能复原，从而导致MgO-C砖产生了不可逆的膨胀，这种不可逆膨胀是导致MgO-C砖残余膨胀的重要原因；二是由于MgO-C砖中配入了较大数量的具有挠性的可变形的石墨粒子，它们在压制操作时会产生较大的变形，以便能紧密的填入镁砂颗粒之间的空隙内。在加热时，由于弯曲的石墨片倾向于要伸直，结果造成热处理错位。显然，石墨片的这种受热伸直硬化现象也是MgO-C砖经受高温后产生残余膨胀的重要原因。

为了防止残余膨胀所带来的约束力引起的应力破坏，在炉衬设计时需考虑设置膨胀缝。为了更稳定地防止MgO-C砖的剥落破坏，开发了低热膨胀性即低热膨胀系数MgO-C砖。

研究表明，向砖内加入热塑性粉末时，粉末软化在基体内产生的变形能可有效减少砖的热膨胀，如在400℃左右，未加粉末砖的热膨胀系数为 0.15×10^{-4}/℃，而加入1%粉末时的热膨胀系数则大幅度降为 -0.9×10^{-4}/℃。在大于800℃的高温区域，关键是需抑制金属Al的反应膨胀，如在1 200℃、N_2 气氛下，砖的热胀系数高到 2.5×10^{-4}/℃（因Al氮化为AlN而使膨胀增大）；反之，在1 200℃、Ar气氛时，砖的热膨胀系数降至 1.6×10^{-4}/℃。因此，使加入的Al粉微细化并采用高残余炭（C）的黏结剂，使砖内优先生成Al的碳化物，改善砖的组织，可降低砖的热膨胀系数。

进一步研究表明，在0.4～2.0 MPa的荷重下，砖的热膨胀率都比普通MgO-C砖小，如在1 000℃的热膨胀率从1%左右降为0.5%以下，1 500℃的热膨胀率从1.8%～2.0%降为1.0%～1.5%；而且，砖的热膨胀率会随荷重的增大而变小，如在1 000℃时，荷重为0.4 MPa的开发砖热膨胀率就会变小，即具有吸收、缓和炼钢炉内衬应力的能力。

3.2 MgO-C砖的应用

3.2.1 MgO-C砖在转炉上的应用

在冶炼过程中，转炉各部位的使用条件和损毁情况是各不相同的，对于不同使用条件的转炉各个部位，所砌筑的耐火材料也不一样。实践证明，根据不同部位选用适宜的镁碳砖或者同时选用部分白云石砖是提高转炉的技术经济指标和均衡炉衬的有效方法。

炉口：由于炉口温度变化剧烈，熔渣和高温废气的冲刷较厉害，并在清除废钢和加料时，炉口受到撞击，所以用于炉口的耐火材料必须具有较高的抗热振性和抗渣性，要耐熔渣和高温废气的冲刷，且不易挂钢并易于清理。用高强度及热振稳定性好的镁碳砖。

炉帽：炉帽是受渣蚀较严重的部位，同时还受温度变化，以及碳的氧化和含尘废气的冲刷等作用，故需用抗渣性强和抗热振性强的镁碳砖。

装料侧：吹炼时炉渣和钢水的喷溅作用容易对装料侧造成化学侵蚀、磨损、冲刷，以及装料侧还受到装入废钢和铁水的直接撞击和冲蚀，带来严重的机械性损伤，因而要求镁碳砖除具有较高的抗渣性和相当高的高温强度外，还必须具有相当好的耐热振性。通常采用加入防氧化剂的高强度镁碳砖。

出钢侧：出钢侧基本不受装料时的机械损伤，热振影响也较小，但受到出钢时钢水的热冲击和冲刷作用，损毁速度远比装料侧小。当采用与装料侧相同材质时，为了保持转炉炉衬的均衡寿命，常采用厚度较装料侧为薄的构造形式。

渣线部位：渣线是炉衬与熔渣长期接触而受渣蚀严重的部位。在出钢侧，由于炉渣的位置随出钢时间而变化，多不明显。在排渣侧，由于强烈的渣蚀和遭受到炉腹部位在吹炼过程中受到的其他作用的共同影响，损毁严重，因而需砌筑具有优良抗渣性的镁碳砖。

耳轴两侧：耳轴两侧除受吹炼时的损毁作用以外，表面无保护渣层的覆盖，不太易修补，故炉衬材质中的碳易氧化，因而损失严重，应砌筑抗渣性优良、抗氧化性强的高级镁碳砖。

炉缸和炉底：这些部位在吹炼时受到钢水的强烈冲蚀，但与其他部位相比，损毁一般较轻，可选用C含量低的镁碳砖，也可采用焦油白云石砖。当采用高速吹炼而熔池较浅时，炉底中心部位损毁可能严重。此外，当采用底吹时，这些部位损毁可能加重，应采用和炉腹装料侧相同的材质。

出钢口：要求强化基质，减少石墨加入量，引入适宜的防氧化剂以提高MgO-C砖的抗氧化能力，并防止它在使用时，其工作面附近的组织劣化和钢水流出时所造成的基质先行蚀损，以及骨料从砖体脱落，或使镁砂骨料细颗粒化，以抑制MgO-C砖的组织松弛。

据报道，日本品川耐火材料公司将低热膨胀 MgO-C 砖用于转炉内衬，大幅度减少了转炉内衬的剥落损坏，消除了热膨胀缝隙，从而大大延长了转炉炉龄，并将其推广用于钢包渣线时，亦提高了钢包使用寿命。

为了进一步降低转炉炼钢耐火材料单耗，在对转炉炉衬进行喷补和投补的同时，也采用溅渣补炉技术。目前，在我国采用这种技术已使转炉炉龄突破二万乃至三万炉次以上，取得显著的经济和社会效益。

顶底复合吹炼转炉是吸取顶吹及底吹转炉的优点发展起来的。其吹炼方法是从转炉顶部吹氧，从底部吹氩、氮、CO_2 或者三者与 O_2 的混合物。这种转炉的特点是能防止喷溅和炉渣的过氧化，提高金属收得率，钢水成分和温度极均匀，生产效率高，脱磷、脱硫效果好，此种转炉于 1980 年正式投入生产。顶底复吹已成为炼钢生产的主要手段。

复吹时产生高温和强烈搅拌作用，要求所用的供气砖必须具有耐高温、耐侵蚀、耐冲刷、耐磨和抗剥落性强的性能；从冶炼角度讲，要求供气砖能通过要求数量的气体，产生的气泡要细小、均匀，使用时安全可靠，其寿命接近炉衬寿命。

按透气方式，供气砖的类型有：①弥散型；②狭缝型；③直通型；④迷宫型。目前，转炉供气砖主要为 MgO-C 质直通型供气砖。直通型供气砖在制造过程中，在致密耐火材料内部人为地插入数十根金属细丝或不锈钢管，或使砖自身产生直通气孔等方法制成直通管孔。直通孔型供气砖抗侵蚀性强，寿命高，吹入钢水的气泡大小及分布都很均匀。在整个使用期间，供气砖不随长度变化而改变。气体流量在很大范围内易于控制。表 8.5-2 列出几种直通孔型镁碳质供气砖的理化性能。

表 8.5-2 几种镁碳质直通孔型供气砖的性能

试样 成分及性能	日本			鞍钢镁碳质砖
	镁碳质砖	镁碳质砖	改进后镁碳质砖	
化学成分/%				
MgO	85	80	78	79.37
C	15	20	19	13.79
显气孔率/%	4.0	4.9	1.7	2～4
体积密度/g·mm^{-3}	3.00	2.85	2.96	2.80～2.85
常温耐压强度/MPa	43.0	33.5	50.5	20.0～26.0
高温抗折强度（1 400℃）/MPa	16.5	12.0	17.0	

3.2.2 MgO-C 砖在电炉上的应用

20 世纪 70 年代中期，自从应用炉外精炼和连续铸锭以来，电炉炼钢技术的迅速发展，使电炉从炼钢装置发展成大功率的熔化设备。特别是在 1975 年引入超高功率（UHP）电炉以来，电炉炼钢广泛采用钢水后处理，而使氧化环境下炼钢电炉的作用简化了。当前，电炉炼钢的最新技术为直流电炉（DC），供气搅拌和炉底出钢。电炉炼钢的这些进步也促进了耐火材料制品的发展和炉衬砌衬作业的变化。最引人注目的是开发了 MgO-C 砖，并在电炉上首先得到了使用。其使用部位是电炉侧墙用 MgO-C 砖，电炉底用 MgO-C 砖（为数不多），出钢口用 MgO-C 大砖，供气用 MgO-C 元件，以及直流电炉用导电 MgO-C 砖和捣打料。其中，现代水冷技术需要高导热性能的 MgO-C 砖，而电炉侧墙用 MgO-C 砖所遇到的条件以 UHP 电炉最为严酷。

1）超高功率电炉侧墙用 MgO-C 砖　当今，UHP 电炉炉墙几乎全部采用 MgO-C 砖砌筑。决定 UHP 电炉用 MgO-C 砖的质量的主要因素是：作为 MgO 源的镁砂纯度、杂质种类、方镁石晶粒结合状态和晶粒尺寸；作为碳源的石墨纯度、结晶程度和鳞片大小；作为结合剂主要是它们的种类和残炭量。现在已经证明，MgO-C 砖中添加抗氧化剂（主要是非氧化物）能改变和改善其基质的结构，但在电炉正常的操作条件下使用时，抗氧化剂并不是 MgO-C 砖必需的组成，而只有用于高 FeO 炉渣的电弧炉，如使用直接还原铁或有不规则氧化的部位（例如氧枪附近或钢水冲击墙）以及 UHP 电炉热点部位，抗氧化剂才能成为 MgO-C 砖的重要组成。

UHP 电炉炉墙所用耐火材料主要是热点区和渣线部位。通常，这些部位都选用优质 MgO-C 砖，因为它可以大幅度提高使用寿命。

渣线部位用 MgO-C 砖的侵蚀行为表现为形成反应带和脱碳带。反应带是脱碳之后熔渣渗入 MgO-C 砖的侵蚀区域。在该区域内，熔渣中 FeO 被还原成金属珠，甚至连固溶于 MgO 中的脱溶相和晶相（FeO，MgO）Fe_2O_3 也被还原。

熔渣渗入砖中的深度主要决定于脱碳层的厚度，通常终止于残存石墨的地方。在正常情况下，MgO-C 砖中脱碳层都是比较薄的。

热点区用 MgO-C 砖，有两种不同的看法。一种看法认为，虽然 MgO-C 砖中石墨配入量高时可以延缓形成脱碳层，但石墨氧化流下孔洞会增强熔渣的渗透和侵蚀，因而主张在 MgO-C 砖中的石墨配入量应少些，并认为在热点区用的 MgO-C 砖中碳含量应控制在 10%～14% 的范围内。另一种看法则认为，MgO-C 砖中石墨含量高有利于提高它的抗氧化性和耐蚀性，并认为热点区用 MgO-C 砖的石墨配入量应大于 18%，即 20%～25%。一般情况下，都主张 UHP 电炉热点区和渣线部位使用 MgO-C 砖中碳含量应大于 18%（最好不低于 20%）。

氧化铁含量高的侵蚀性熔渣因形成低熔点钙铁化合物，所以它易于侵蚀 MgO-C 砖反应带内的高 CaO/SiO_2 比镁砂。这就说明，高 FeO 炉渣操作的电炉炉墙用 MgO-C 砖，作为 MgO 源的镁砂，应选用 CaO/SiO_2 比较低的高纯镁砂为原料。在这种条件下，炉渣中 FeO 同镁砂中 MgO 反应生成高耐火的镁铁矿和镁富氏体。

由于氧化铁易被 C 还原为金属，所以在高 FeO 炉渣操作条件下使用的 MgO-C 砖，其石墨的含量应当高配，强化基质以便为 FeO 在还原时提高足够的碳以降低 MgO-C 砖的损毁速度。生产这种全碳基质的 MgO-C 砖的基本条件是石墨的配入应高于 18%，最好大于 20%。当在这种 MgO-C 砖中添加抗氧化剂时即会具有优异的抗氧化性、抗渣性和较高的强度，故更能适应电炉热点区和渣线部位。除此之外，这种 MgO-C 砖也适合于转炉耳轴、钢包/钢包炉渣线，以及以直接还原铁为原料的电炉（高氧化铁炉渣的电炉）或者氧枪附近或者钢水冲击墙等不规则氧化的部位。

表 8.5-3 和表 8.5-4 分别列出了某公司为 UHP 电炉热点区和渣线部位提供的 MgO-C 砖性能。

2）直流电炉（DC 电炉）用耐火材料　炼钢用 DC 电炉是 70 年代发展起来的另一项新技术，其特征结构主要是炉底电极和石墨电极数目，其他部位的结构基本上与现代 UHP 电炉相似。

DC 电炉与 AC 电炉（交流电炉）相比，具有许多优点，如石墨电极的消耗可降低 50%～60%，能耗可降低 5%～10%，大型 DC 电炉渣线炉衬寿命可延长 2 倍以上，熔池温度均匀，设备维修费用少，噪声低，粉尘少等。因此，DC 电炉炼钢的综合经济效益好。

表 8.5-3 UHP 电炉用 MgO-C 砖

项目	DMT-18	DMT-18/T	DMT-20/T	DMTY-20/T	DMT-23/T	DMTY-23/T
MgO/%	97.5	97.5	97.5	98	98	97.5
CaO/%	1.0	1.0	1.0	0.7	0.7	1.5
SiO_2/%	1.5	1.5	1.5	0.6	0.6	0.7
C/%	18	18	20	20	23	23
σ/MPa	36	30	30	30	30	30
密度/$g \cdot cm^{-3}$	3.0	3.0	2.95	2.95	2.9	2.9
显气孔率/%	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
用途	炉墙渣线	渣线	热点区	热点区，特别适用于高氧化铁炉渣	热点区	热点区，特别适用于碱度较低的炉渣
备注	加或不加金属	加或不加金属	加或不加金属	加金属，大颗粒电熔MgO	加或不加金属	加金属

表 8.5-4 UHP 电炉用沥青结合油浸 MgO-C 砖

项目	MTLQ-5	MTLQ-10	MTLQ-12	MTLQ-14
耐压强度/MPa	79.6	71.4	65.6	64.2
密度/$g \cdot cm^{-3}$	3.08	3.00	3.08	3.04
显气孔率/%	1.6	1.1	1.1	1.0
MgO/%	88.11	83.06	82.5	80.0
灰分/%	6.76	10.76	12.74	15.10

由于DC电炉无热点冲蚀，炉墙耐火材料的寿命比UHP电炉要长一些，又由于DC电炉与AC电炉主要的区别是增设了炉底电极，使炉底结构更为复杂，所以，炉底耐火材料更为重要。

DC电炉炉底的电极有三种类型。

① 多支接触针型　采用低碳钢棒做导体，上端到熔池与钢液接触，下端接热电偶。用80~100支垂直填埋于镁质打结料或预制块中，下端强制空气冷却。

② 单支接触针型　采用一支粗钢棒外套以特殊耐火材料管（主要是含C 20%以上的MgO-C质管砖），下端水冷。

③ 耐火材料导体　用砌在铜板上的MgO-C砖（10%~12%）组合装置做导体。铜板接触热电偶，空气冷却。

由此看来，DC电炉炉底用耐火材料主要有镁质砖、MgO-C砖、MgO-CaO砖（主要是白云石砖）和镁质及MgO-C质打结料。后者的质量要求与UHP电炉相同。

当采用耐火材料做导电体时，一种是在导电铜板上砌筑MgO-C砖作为永久衬，再在永久衬上面砌筑底部和侧面包有L形钢板的镁砖或白云石砖作工作衬，下面与导电性MgO-C砖接触，上面直接与熔池钢水接触。另一种是全部砌筑MgO-C砖，其碳含量一般为10%~20%，以保证足够的导电性。

3.2.3 MgO-C砖在炉外精炼钢包上的应用

炉外精炼是提高钢的质量，降低成本的重要炼钢方法。从20世纪60年代后期到70年代，炉外精炼得到了迅速发展。VOD、VAD、LF和ASEA-SKA法是目前使用最为普遍的炉外精炼方法。这几种精炼方法具有基本相同的特点，即都属于真空加热精炼方法。由于钢水要在精炼钢包内完成脱气，排除杂质，调整成分和温度等操作任务，因此延长了钢水在精炼钢包中的停留时间。耐火材料用于炉外精炼钢包，在高温真空下受到强烈的冲刷和炉渣的严重化学侵蚀，使用条件极其苛刻，因此耐火材料成为稳定生产的关键。精炼钢包渣线部位的工作衬，一般采用直接结合镁铬砖、电熔再结合镁铬砖等优质碱性砖。镁碳砖成功地使用在转炉上以后，精炼钢包渣线部位工作衬也使用了镁碳砖，并取得了良好的使用效果。AOD炉是用于生产高铬合金钢、不锈钢和低合金钢的精炼设备，一般用镁铬砖和白云石砌筑内衬。

MgO-C砖用于精炼钢包炉和钢包时，主要用在净空和渣线等部位。根据操作条件，这些部位要求所用的耐火材料必须耐高温、热循环、熔渣侵蚀和由于熔渣/钢水的快速运动而引起的机械蚀损。所以过去这些部位曾经选用$MgO\text{-}Cr_2O_3$系耐火材料。但考虑到铬对环境有污染，其用量减少了，现在则选用MgO-C砖。

净空部位在使用MgO-C砖时，通常都应控制碳的配入量，而且金属或合金粉也应当高配，以保护碳结合和促进渣涂层的形成。通常，钢水后处理的温度都相当高，作为在这种条件下使用的MgO-C砖中MgO源，其中电熔镁砂的配入量应大于30%，而石墨的配入量应控制在8%~12%之内。常规钢包净空部位使用的MgO-C砖，由于温度没有钢包炉那样高，故其MgO源可以全部采用烧结镁砂。相反，渣线部位则应当使用高碳含量的优质MgO-C砖，MgO-C砖的致密度也是决定其使用寿命的重要因数。当碳含量大于18%的MgO-C砖用于精炼钢包炉渣线部位时，其配方最好采用C量20%的MgO-C砖。

日本Asahi glass公司在MgO-C（C 15%）砖内添加ZrB_2（1.5%）做抗氧化剂，其效果无论在抗氧化性或抗炉渣侵蚀性方面均优于添加金属粉的制品。其机理是：$2ZrB_2 + O_2 \longrightarrow ZrO_2 + B_2O_3$，$ZrO_2$对于高$CaO/SiO_2$的渣具有高的抗侵蚀能力，而$B_2O_3$则形成高黏滞熔体堵塞气孔，阻止氧化性气体渗入。该砖在250 t二次精炼包的渣线部位，其侵蚀速率比原用砖降低了30%。新日铁钢铁公司八幡厂在130t LF炉渣线处使用镁碳砖，其寿命达到50次。日本姬路厂在80t LF炉（除底部外）采用全镁碳砖砌筑，使用寿命达到110次。

目前，某些钢种规定含碳量最高为0.05%甚至0.02%，生产这些超低碳钢的过程中，不仅要求在炼钢设备中达到这种碳含量，而且在进一步加工过程中也必须保持这种已达到的碳含量的水平。在钢包中采用MgO-C砖作为内衬材料时有可能导致钢水吸收碳的问题。

此外，当RH/RH-OB、LF等采取减压操作时，MgO-C砖在高温下将会发生MgO被还原的问题。

在上述情况下，可采用以下两种方法对MgO-C砖进行改性：

① 将MgO-C砖在氧化环境中预处理；

② 降低MgO-C砖中的碳含量（C为2%~8%）。

早已确定，MgO-C/MgO-CaO-C砖中碳含量达到2%即能防止熔渣向砖内渗透。

对于含碳低的MgO-C砖而言，由于骨料紧密填充，相互之间接触率较高，经高温烧成或者使用后，其弹性模量会显著增大，因而这种MgO-C砖的工艺重点就在于如何提高碳的分散度以提高其抗热振性。

一种常用的方法就是选用残碳量高的有机树脂作为生产含碳低的MgO-C砖的结合剂。如选用残碳率大于40%的有机树脂结合剂可获得质量优异的低碳MgO-C砖（C约2%）。由于来自结合剂中的碳将紧密接触骨料完全包覆，使骨料一

定程度上被阻隔，因而抑制其弹性模量上升，抗剥落性得到提高。

如果要生产碳含量高于2%的低碳MgO-C砖时，可向配料中配入少量的石墨。实践表明，使用后的低碳MgO-C砖残砖表面形成的脱碳层中也几乎不被熔渣渗透，即使在高氧化铁渣（C/S=1.7）中，也不存在由于砖中碳被氧化而引起的熔渣渗透的问题。

为减少耐火材料对钢水的污染，宝钢曾先后在钢包渣线上试验过镁铬质、铝镁质、铝铬质、镁铝质等多种材质的预制块，效果均不理想，后进行了降低渣线镁碳砖中碳含量的试验，把碳含量从14%左右降低到7%左右。这种低碳镁碳砖在300 t钢包上进行了多次试验，结果证明低碳镁碳砖使用寿命可达110次左右，达到与普通镁碳砖相当水平。川崎炉材公司将开发的低碳MgO-C砖用于VOD精炼钢包炉，大幅度提高了VOD精炼钢包炉的使用寿命。其化学成分为9% C、84% MgO、3% Al_2O_3；表观气孔率为2.5%（原用砖9.2%）、热破裂模数为9 MN/m^2（原砖8 MN/m^2）；实际使用的损耗速度为3.3 mm/炉次，且用后无裂纹（原砖损耗速度为6.9 mm/炉次，且用后开裂），熔损指数只为原用砖的40%，而且因其气孔率更小，渣渗透减少。

最近日本报道采用特殊的催化剂和高残炭的碳源，促使结合碳在低碳镁碳砖中形成纳米碳管状的物质，纳米碳管导热性优异，因此，开发的低碳MgO-C砖机械强度大，热振性好，抗渣侵蚀和渗透性优良，在AOD炉上试验使用寿命约为同等条件下镁铬砖的2倍，显示出令人瞩目的发展前景。

4 铝碳耐火材料

随着冶金技术的进步，特别是连续铸钢技术和铁水预处理技术的发展，人们要求提高耐火材料抗侵蚀和抗热振稳定性，从而高铝原料和碳素原料复合的铝碳质耐火材料得到迅速发展。铝碳质耐火材料主要是指将氧化铝原料和碳素原料，多数情况下还加入其他原料，如碳化硅、金属硅等，用沥青或树脂一类有机结合剂黏结而成的碳复合耐火材料。广义地讲，以Al_2O_3+C为主要成分的耐火材料就称为铝碳质耐火材料。按生产工艺来讲，可将铝碳质耐火材料分为两大类：不烧铝碳质耐火材料和烧成铝碳质耐火材料。

不烧铝碳质耐火材料（简称不烧铝碳砖）属于碳结合材料。由于其抗氧化性明显优于镁碳砖，抗Na_2O系渣的侵蚀性能优良，因而在铁水预处理设备中得到了广泛的应用。烧成铝碳质耐火材料（简称铝碳砖）属于陶瓷结合型，或者说属于陶瓷-碳复合结合型。它大量用作连铸用滑板、长水口、浸入式水口及上下水口砖、整体塞棒等。烧成铝碳砖以其高强度、高抗侵蚀性能及高的抗热振稳定性，成为长寿命的铸锭耐火材料。

连铸耐火材料对连铸过程起着决定性的作用，是连铸技术的重要组成部分。它品种众多，其中滑动水口、浸入式水口和长水口等是起着举足轻重作用的耐火材料关键部件，使用条件严峻苛刻，特别是多炉连铸时。

4.1 铝碳质滑动水口

滑动水口装置自20世纪60年代在原联邦德国本特勒钢铁公司取代塞棒系统进行浇钢首获成功后就迅速在钢包和中间包得以推广。滑动水口材质也随着炼钢工艺的改进不断更新，由最初的硅酸铝质发展到如今的含碳功能材料。

滑动水口用耐火材料要求具有如下性能：

① 用于高温高速钢水，应具有足够的耐高温强度（主要是耐磨损性）；

② 用于钢水、钢渣应具有耐侵蚀性；

③ 用于钢水间隙关启，具有优良的耐热冲击性。

滑板的使用寿命不仅受材质的影响，而且与钢种、滑动机构、连铸或模铸、钢包周转期、人工操作及钢厂对可靠性的看法等密切相关，尤其是钢种对滑板的使用寿命影响甚大。例如，对于钙处理钢、高氧钢和低碳钢等，采用方镁石-尖晶石质滑板、MgO-C或尖晶石-碳质滑板等，在冶炼某些特殊钢种如含硼钢，采用ZrO_2滑板、无硅的铝锆碳滑板、金属结合无碳的铝质滑板。根据目前使用现状，经焦油或沥青等浸渍处理后Al_2O_3含量大于90%的铝碳质滑板，是可连续使用的滑板主流材质。随着高效连铸技术的发展，应努力提高滑板的使用寿命，研究滑板的再生利用，开发滑动水口的更换和安装技术，防止水口堵塞。

铝碳质滑板是在氧化铝及莫来石等耐火骨料中配入鳞片石墨、人造石墨、焦炭等碳质粉料，并添加适量的沥青、焦油、酚醛树脂、呋喃树脂等碳质结合剂，混练后经成型、干燥，或进一步烧成，制成产品。

4.1.1 碳

在滑板中引入碳具有如下优点：①碳的熔点高；②对各种金属和渣的浸润性低，从而提高了耐侵蚀性；③热膨胀率小且导热率高，因而具有高耐热冲击性；④因弹性率低而有高的耐热冲击性；⑤滑板的滑动性变好等等。

但还存在如下需解决的问题：①制造工序复杂；②难以获得高的机械强度；③400℃左右开始氧化；④成本提高等等。

作为添加的碳，有天然石墨和无定形碳，一般以天然石墨为主。虽然石墨稳定，但难以烧结，得不到所需机械强度；另外，采用焦油浸渍使孔径变小，但也难以提高强度。实际使用证明，由于天然石墨的硬度低、热导率高，金属杂质的侵入容易使滑动面粗糙，从而难以提高耐用性。

使用焦炭、炭黑等无定形碳和膨胀石墨作为碳素材料，与使用天然石墨相比，气孔率高，孔径大，所以采用焦油浸渍，可降低气孔率，提高强度。

另外，研磨面的硬度也高，所以由于金属杂质侵入而产生的粗糙面也少。但是由于炭的耐氧化性差，所以添加合适的抗氧化剂相当重要。

在天然石墨中，无定形石墨与鳞片状石墨相比，由于灰分多，所以耐氧化性差，致使耐蚀性降低。但是，由于定向性差，作为原料比较容易掌握。

从石油和煤中得到的沥青和热处理沥青获得的中间相，由于自身具有烧结性，所以若作为碳素材料添加，可获得牢固的碳结合。

这些石墨或碳素原料，一种或几种组合使用，可得到牢固的碳结合，从而获得滑板所要求的性能。

4.1.2 骨料

铝碳质滑板所用骨料是采用氧化铝作为主原料，合成莫来石和硅线石等作为副原料。氧化铝原料有电熔致密刚玉、板状刚玉、烧结白刚玉、亚白刚玉和特级高铝矾土熟料等。比较发现，由致密刚玉配制的铝锆碳滑板的综合性能与由板状刚玉配制的滑板基本相当，比由白刚玉配制的略好。增加原料中莫来石和硅线石等含SiO_2材料，可以降低热膨胀系数，但使抗侵蚀性下降。为了提高耐热冲击性和耐蚀性，骨料中还添加含有ZrO_2的原料，从而提高了滑板的耐用性。

作为含ZrO_2原料，人们对锆莫来石原料进行了研究。锆莫来石的主矿相为莫来石和斜锆石。纯的单斜ZrO_2在1 000～1 200℃时转变成四方ZrO_2，并伴有7%～9%的体积收缩。四方ZrO_2在约2 300℃时转变成立方ZrO_2，无体积效应。这种转变是一种快速的可逆转变。所以，在冷却时，当四方ZrO_2可逆的向单斜ZrO_2转变时，就伴有明显的膨胀。ZrO_2的这种异常膨胀特性就使得含ZrO_2的莫来石料在高温

下的热膨胀系数明显小于莫来石。所以，滑板配料中引入锆莫来石料可以使得滑板的抗热振性明显提高，特别是在高温下的热波动中很不容易产生裂纹。另外，ZrO_2 具有最优良的抗侵蚀性，使得含锆莫来石的滑板的抗侵蚀性优于原来含莫来石的滑板。

这种锆莫来石原料的制备方法主要有电熔法和烧结法。原料中 ZrO_2 以细微的针状体或树枝状体分散地存在于莫来石晶体或刚玉晶体的内部或周边上，随 ZrO_2 的含量和制备方法的不同，ZrO_2 的存在方式有所区别。当锆莫来石料中 ZrO_2 含量不足10%时，显示不出低膨胀系数的特性，而且抗渣性也降低；ZrO_2 超过65%时，由于 ZrO_2 是单斜晶形存在，会显示出过大的异常膨胀特性，抗热振性反而变差。表8.5-5列出化学成分不同的各种锆莫来石熟料的性能。

在制造滑板的配料中，这种锆莫来石料的加入量在7%～45%范围内，过少则显示不出优良的抗热振性和抗渣性，若超过45%时，滑板的抗渣性也不理想。不过，引入锆莫来石料可能会略微降低制品的冷态和热态强度。

表8.5-5 化学组成不同的各种锆莫来石料的性能

试样	化学成分/%			性能		热膨胀率/%	
	ZrO_2	Al_2O_3	SiO_2	体积密度/$g\cdot cm^{-3}$	显气孔率/%	1 000℃	异常性
A	5	85.0	10.0	3.20	4.5	0.92	无
B	15.0	63.0	16.0	3.15	4.1	0.65	无
C	35.0	48.0	16.0	3.65	2.5	0.70	小
D	45.0	40.0	14.0	3.80	2.9	0.80	小
E	50.0	20.0	10.0	4.20	3.1	0.70	大
F	75.0	33.0	10.0	3.95	2.7	0.70	中

另外，作为不锈钢和Ca处理钢用，若使用配入锆莫来石骨料的滑板，由于锆莫来石骨料中的 SiO_2 有时则会降低耐蚀性。因此，使用 ZrO_2 分散于氧化铝中的锆刚玉原料，或将滑板材料中的 SiO_2 组分通过原位反应生成SiC、Sialon、SiON等相，滑板的抗热振性和抗侵蚀性显著提高。进一步研究发现控制锆刚玉原料中 ZrO_2 含量在3%～6%，可明显提高抗热振性和抗FeO渣侵蚀性，用于一般钢和高氧钢的冶炼。与添加锆莫来石一样，添加电熔锆刚玉通常比添加烧结锆刚玉滑板材料的性能更好。

4.1.3 添加剂

铝碳质滑板的损毁几乎都是由氧化而引起的。为了防止碳在高温下氧化以及提高耐火材料的机械强度，使用SiC、B_4C 之类的碳化物和Si、Al之类的金属或合金，以及 Al_2O_3 微粉等作为添加物，特别是加入适量的金属Si已是制造中所必需的。金属Si在铝碳材料还原烧成过程中与碳反应生成β-SiC，而在滑板中形成一定程度的陶瓷结合。Si和C在1 000～1 150℃才能以明显的速度形成β-SiC，所以还原烧成温度应控制在1300℃左右。采用特殊硅和膨胀石墨使材料内部产生一定数量的液相，并控制适当的温度，可以获得大量长度可达40 μm左右的β-SiC晶须，使基质变成由晶须网络加固的骨架。另外，在少量空气存在下，硅还会生成氮化物（Si_3N_4）和氧氮化物（Si_2N_2O），也有利于强度的提高。通常，烧成后尚有一定数量的未反应的金属硅存在，它起到抗氧化剂和抗剥落性的作用。金属Si粒度增大，抗剥落性增强，但常温耐压强度和抗折强度及抗氧化性能下降，一般认为硅粉的粒度越细越好，通常至少应在100目以下。

在保持添加物Si+Al总量为5%，Al/Si比不同时的铝碳烧成制品性能研究表明，Al对提高制品高温抗折强度比Si更有效，Si对提高常温强度更有效。Al/Si=1时，材料的抗氧化性和抗侵蚀性最好，但用Al取代Si时，制品显气孔率上升，抗热振稳定性下降，抗水化性能下降。普遍认为，这是由于金属Si、Al与碳或空气中的 N_2 发生反应，析出SiC、AlN晶须和 Al_4C_3 板状结晶物质，不仅具有填隙作用和陶瓷结合作用，而且起到"第二相"的铆固作用，从而提高了材料性能。

研究认为，添加少量 B_4C 抗氧化效果比添加金属Al、Si的抗氧化效果明显，单独加入Al粉的抗氧化效果最差。添加 Al_2O_3 微粉由于成形过程中堆积密度变大，促进了烧结形成牢固的陶瓷结合，所以常温和高温抗折强度增加。又有研究比较了WB、LaB_6 和TiAl、NbC、ZrB_2 和AlN等取代氧化铝微粉对抗氧化性能的影响，结果添加WB由于氧化后在基质中形成了液相，反应带来的体积膨胀，填充了气孔而组织致密化，从而阻止了碳的氧化，被认为是一种最有效的提高滑板寿命的添加剂。

与烧成铝碳质滑板相比，不烧铝碳滑板工艺简单、成本低、使用效果良好，不过强度偏低、气孔率稍高，但是使用实践证明，其在中、小型氧气转炉和电炉的钢包上使用效果良好，有的甚至超过烧成油浸滑板。这种滑板配料中在加入金属Si的同时，多加入较多的SiC，因此也称 Al_2O_3-SiC-C不烧滑板。有的在铝碳质滑板中引入大量金属Al纤维或数种金属等物质，利用金属熔点低和塑性好的特性以及高温下原位反应生成高熔点碳化物、氮化物，使不烧滑板在树脂炭化后不同温度范围内依靠"金属结合"和"陶瓷结合"，仍然具有较高的强度，从而开发出用于冶炼低碳钢的低碳不烧滑板。

4.1.4 结合剂

铝碳质滑板所用的结合剂由过去的水玻璃结合过渡到目前主要为酚醛树脂。其理由如下：①有热硬化性，干燥强度大；②固定碳含量高，形成牢固的碳结合；③与以石墨为主的各种骨料的亲和性好；④与焦油沥青等相比，有害成分少等。

酚醛树脂有甲阶酚醛树脂和清漆型酚醛树脂。研究认为，采用优质热固性酚醛树脂做结合剂，有利于提高滑板的强度和体积密度；而采用热塑性酚醛树脂做结合剂，滑板中的结合碳具有更好的抗氧化性能。不过，也有认为不同残碳率的酚醛树脂对滑板强度的影响不太显著。为了提高滑板强度，将液体酚醛树脂和相当于其10%的固体酚醛树脂并用，但这种场合与骨料的浸润性、配料的保存性降低，因此，混炼后应直接成形。为了进一步增强结合剂的抗氧化能力，提高滑板的中温强度，为生产不烧滑板提供了条件，配料中除添加抗氧化剂外，有的还采用纳米微粒增强的改性酚醛树脂。甲阶酚醛树脂硬化时产生水而作为清漆性酚醛树脂溶剂的乙二醇有吸湿性，所以使用与金属等及水反应的添加物时，必须充分干燥。

4.1.5 热处理工艺

铝碳质滑板热处理工艺不同，因此有烧成滑板和不烧滑板之分，烧成滑板的烧结气氛有：①采用焦炭粒保护的还原气氛；②氮气保护下的还原气氛；③涂层保护下的弱氧化气氛。控制合适的Si/（Al+Al_2O_3）比，适当提高Si/Al比和降低Al/Al_2O_3 比，经高温氮化可以得到高强度Sialon/Si_3N_4 结合的铝碳质滑板。采用涂层保护后在大气中烧成，铝碳滑板能达到良好的烧结，形成致密的显微结构，并且耐压强度也接近埋碳还原烧成的滑板。但相比之下，采用高温氮化烧成和涂层保护下大气烧成，工艺比较复杂，成本提高，因此烧成滑板仍然主要采用埋焦炭粒还原烧成。

4.1.6 铝碳质滑板的应用

表8.5-6、表8.5-7列出几种铝碳质滑板的理化性能。

表 8.5-6 烧成高铝质、铝碳质、铝锆碳质滑板性能对比

名称	化学成分/%				性能	
	Al_2O_3	SiO_2	ZrO_2	C	抗弯强度/MPa	1 400℃断裂强度/MPa
烧成高铝滑板	88.7	8.3	—	2	29.0	12.6
烧成铝碳滑板	72.4	11.8	—	12.4	38.2	11.8
烧成铝锆碳滑板	73.7	3.1	6.7	11.5	27.5	18.6

表 8.5-7 铝锆碳滑板的理化性能

试样	化学成分/%					性能			生产国
	Al_2O_3	SiO_2	ZrO_2	C	SiC	体积密度/$g\cdot cm^{-3}$	显气孔率/%	常温抗弯强度/MPa	
A	72	5	6	12	3	3.00	6.0	25.0	德国
B	74	3	7	8.5	—	3.07	8.3	38.0	日本
C	64	14	9	10	—	3.05	12.0	110(耐压)	日本

由于滑板生产中采用锆刚玉取代锆莫来石原料，材料中 SiO_2 含量降低，抗熔损性能优于普通铝碳锆滑板。这种铝碳锆滑板在宝钢 300 t 钢包上应用，平均使用寿命高于普通滑板 30%左右。

4.2 铝碳质长水口、整体塞棒和浸入式水口

在钢液从钢包进入中间包的过程中，为了防止浇钢中空气对钢水的氧化和钢水的飞溅，在钢包滑动水口的下水口处装上长水口，也称保护管，长水口下部直接进入中间包钢液中。为了防止空气从下水口与长水口的接缝处进入，在长水口的头部镶一块环形透气砖（透气环），通过气室供入氩气，氩气通过透气环封闭下水口与长水口之间的接缝。长水口的长度视中间包的大小而定，一般在 60 ~ 1 800 mm，内径 140 ~ 150 mm，壁厚 30 ~ 50 mm。

钢水从中间包注入到结晶器，可以采用中间包滑动水口来控制，但至今主要仍是采用整体塞棒来控制。塞棒长一般为 1 000 ~ 1 500 mm，直径可达 165 mm。塞棒通过螺纹或其它紧固结构固定在可以上下升降的金属悬臂上，塞棒下端头部与浸入式水口的上端部配合，利用塞棒的升降来控制配合处的环缝的大小，以达到控制铸钢速度。整体塞棒一般做成中空的。如果在塞棒头部装上透气塞，从上部导入氩气，则可以从塞头吹入氩气。这种吹氩的塞棒有利于防止浸入式水口的堵塞。

浸入式水口设置在中间包和结晶器之间，其作用在于防止钢液氧化和飞溅，以及调节结晶器内钢液的流动状态，防止裹进浇注保护渣和非金属夹杂。与整体塞棒配套的一般是整体浸入式水口，与中间包滑动水口配套的是较短的固定在下滑板上的浸入式水口。

以上三种产品基本材质都为铝碳质，制造都采用等静压成型方法。

4.2.1 铝碳质长水口

长水口通常是在钢包移至中间包上方时才装上。多数情况下，长水口是在不经预热或未充分预热下就直接接通钢包，使得其内很快受到高温钢液的热冲击，因此很容易发生崩裂，所以要求长水口必须具有优良的抗热振稳定性能。此外，使用过程中长水口随滑动水口移动，长时间与钢液接触，所以也应有良好的热机械强度和抗侵蚀性能。

长水口一般是采用电熔或烧结刚玉、合成莫来石和高纯度、大鳞片的石墨为主要原料，并加入一定数量的碳化硅和金属硅或其他物质，经等静压成形后，再在 1 100 ~ 1 250℃下还原烧成而制得。

与滑动水口不同，长水口采用加入更多石墨（20% ~ 40%）来提高材料的抗热振性，多数情况下，材料的含碳量在 28% ~ 30%。铝碳质材料的热膨胀系数与石墨加入量成反比，另外，当使用大鳞片石墨时，制品具有低的弹性模量，所以，材料含石墨量越多，抗热振性越好。此外，加入一定数量的 SiC 因其热膨胀系数小和导热性好也有利于提高材料的抗热振性，添加 SiC 能起到提高抗氧化性和抗侵蚀性的作用，特别是当加入石墨量偏少时，可以通过多加 SiC 来弥补。

配料中刚玉和莫来石比例对抗热振性和抗侵蚀性的影响是与滑动水口一样的。配料中的莫来石多，有利于提高抗热振性；配料中的刚玉多，有利于提高抗侵蚀性。多数长水口含 41% ~ 46% Al_2O_3、17% ~ 28% SiO_2，但也有含 SiO_2 很少的产品，这时石墨和 SiC 含量较高。

为进一步提高长水口的抗热振性，在配料中还添加少量低熔点的物质，据研究，加入这种低熔物不会破坏材料中的碳结合系统。因此，引入这种少量溶剂不会降低其高温强度，反而能明显地改善其抗热振性和抗侵蚀性。还有通过加入熔融石英、钛酸铝和钢纤维等方法以谋求提高材料的抗热振性，因为熔融石英的热膨胀系数特别小，钢纤维的导热率特别高。进一步研究表明，随着钢纤维加入量的增加，材料的韧性和抗剥落性提高，但由于其分散较困难，材料的填充密度较低，气孔率升高，导致其强度和抗氧化性降低；烧成温度超过 1 200℃时，钢纤维熔化和氧化，又使材料的物理性能进一步降低，而且在钢纤维加入量为 7%时，其抗侵蚀性大幅度降低。因此，为提高材料使用的安全性和抗侵蚀性，钢纤维的加入量不宜超过 5%。当有金属硅粉加入时，必须仔细地控制烧成过程，因为烧成温度过高会导致材料脆化，使材料抗热振性反而降低。

但也有人认为，从材质上来提高抗热振性是有限的，因而主张从水口结构设计上来提高该性能。日本池田顺一等研究了带吸收膨胀钩纹的长水口，即在长水口的内壁上，纵向设置 4 条细小沟纹，沟纹深度 4 ~ 12 mm，宽 1.5 mm。浇钢开始时，长水口内壁的突然受热膨胀被这些预先设置的沟纹所部分抵消。这样在水口外壁上只能产生较小的拉伸应力，而不会使水口崩裂。试验证明，这种长水口在不预热条件下也不会产生裂纹。而且预制沟纹的深度和宽度可由使用毕奥准数的热冲击模型进行计算，计算结果与热冲击试验结果非常一致。

制造工艺上，细粉部分采用混合粉形式加入，结合剂分次加入、浸油，制品的体积密度和强度有所提高，气孔率有所降低。为防止烧成时被氧化，应埋碳保护或在防氧化涂层下裸烧。

长水口在使用之前要进行预热，为不使石墨、结合碳氧化，希望在 400 ~ 800℃急速加热，在 1 000 ~ 1 200℃预热1 h。预热过度时会发生氧化，内部氧化时会使强度降低；预热不足时，浇钢初期的水口容易出现裂纹。

此外，为了提高长水口渣线部位的抗侵蚀性，以满足多炉连铸，有采用 ZrO_2 - C 或 ZrO_2-C-SiC 材料补强的铝炭质复合长水口、无硅长水口和用离心方法成型的不定形长水口。表 8.5-8 列出国内外生产的部分长水口的理化性能。

4.2.2 铝碳质整体塞棒

整体塞棒和滑动水口是控制中间包钢流的两种主要手段。但由于滑动水口存在结渣堵塞、卷渣、密封性能不好的缺点，部分钢厂同时采用整体塞棒和滑动水口控制钢流。总

体上讲，整体塞棒的使用条件与长水口基本相同。但整体塞棒在使用前是与浸入式水口同时预热的，开始浇钢时是棒的外部被急速加热，受到压应力，一般不容易崩裂。所以，对整体塞棒的热振稳定性的要求可以适当降低。塞棒头部的侵蚀机理与长水口浸入区域类同，但冲刷更加厉害，即常常是头部冲刷蚀损太大时，塞棒无法控制流钢速度而报废。所以，塞棒，特别是其头部的抗侵蚀性是人们最为关注的问题。随着连铸技术的发展，中间包容量越来越大，相应的塞棒长度变长，有的长达 1.5 m。由于其质量大，因此对塞棒材料的热态强度要求也不断提高，以防止在固定时或使用中，因受弯力矩较大而短裂。

表 8.5-8 铝碳质长水口的性能

成分及性能	试样				
	A	B	C	D	E
化学成分/%					
游离 C+SiC	32	32	30	37	33~35
Al_2O_3	46	46	41	35	41~43
SiO_2	17	19	25	26	25~28
ZrO_2	2	—	3	—	—
体积密度/$g\cdot cm^{-3}$	2.27	2.23	2.16	2.12	2.15~2.24
显气孔率/%	15.9	16.5	16.9	16.0	14.5~19.5
耐压强度/MPa	26.77	24.03	20.59	27.46	—
抗折强度/MPa	9.32	8.83	7.06	7.35	约 80
热膨胀率(1 000℃)/%	+0.27	+0.26	+0.22	+0.20	0.25
冲蚀指数					
渣与钢水的界面	100	120	125	—	—
钢水区	100	125	130	—	—

铝碳质整体塞棒的制造工艺与长水口类同。由于它的抗冲刷侵蚀性显得很重要，因此配方中要增加 Al_2O_3 含量，减少 SiO_2 含量，通常 Al_2O_3 含量在60%左右。如日本某厂的整体塞棒的指标为：Al_2O_3 61%，SiO_2 8%，C+SiC 29.5%，体积密度 2.42 g/cm³，显气孔率 18%。

提高塞棒头部抗侵蚀性的可能措施还有添加金属硅、金属铝，适当提高烧成温度等。在浇注某些钢种时，如以铅、硫合金化的高速切削钢和经 Ca、Si 处理的钢时，头部侵蚀过快，这时可以用镁碳复合层作为头部来提高寿命，也即铝碳-镁碳复合塞棒，浇注铝镇静钢时采用 ZrO_2-C 塞棒头部是耐久的。为了改善钢水的洁净度，减少浸入式水口的 Al_2O_3 沉积，还开发了具有吹氩通道结构的塞棒，透气结构主要有单孔型和多孔型。

4.2.3 铝碳质浸入式水口

浸入式水口是连铸系统中钢水与耐火材料接触的最后部位，浸入式水口的性能和使用行为直接影响着连铸效率和铸坯质量。因此，它通常是连铸耐火材料中人们所关注的焦点。

浸入式水口过去一般采用熔融石英质材料制作。但是，由于采用多流浇钢和生产高纯钢及高锰钢等钢种，熔融石英质水口受到严重侵蚀，而且影响钢的质量。因此，各国目前普遍采用铝碳质材料制作浸入式水口。其制造工艺与铝碳质长水口、整体塞棒基本相同。浸入式水口本体采用高纯度石墨和氧化铝原料，典型的化学成分：Al_2O_3 60%，SiO_2 10%，C 30%。为了适应浇铸不同钢种和其他不同使用条件的要求，配料成分应在一定范围内波动，加入物的选择也应不同，其主要加入物有 SiC、金属 Si 和 Al、锆莫来石、氮化硼、碳纤维或钢纤维等。由于 SiO_2 能极大地降低 Al_2O_3-SiO_2-C 材料的抗侵蚀性，所以有采用无 SiO_2 的 Al_2O_3-C 材料。为了进一步提高浸入式水口的抗侵蚀性能，可以通过适当降低碳含量以减少碳氧化带来的缺陷，或采用尖晶石-碳材料，因为同等条件下尖晶石几乎不与钢水中的溶解状态元素反应，即使与钢水中的杂质氧化物反应，也不会生成液相。

随着现代高速高效连铸技术及洁净钢冶炼技术的发展，浸入式水口在满足抗热振性的前提下，其渣线材质抗结晶器保护渣的侵蚀性能和内部抵抗 Al_2O_3 结瘤的性能成为浸入式水口使用寿命的关键因素。

1) Al_2O_3 堵塞及其防止措施　在浇注一些特殊钢及 Al 或 Al-Si 镇静钢时所用 Al_2O_3-C 质或 Al_2O_3-ZrO_2-C 质浸入式水口往往产生 Al_2O_3 结瘤现象，造成钢液流态不稳定，甚至水口堵塞，破坏了正常铸流并影响钢坯质量，现已成为限制 Al_2O_3-C 质或 Al_2O_3-ZrO_2-C 质浸入式水口实现多炉连铸、提高连铸效率的主要障碍。

为减少 Al_2O_3 在水口内壁结瘤，从机理上讲可将采取的措施归纳为两类：①减少化学附着。使脱氧生成物 Al_2O_3 低熔点化，例如用 Ca 处理钢水，使 Al_2O_3 转变为 Al_2O_3-CaO 系低熔点物质；采用脱气处理技术和高质量的密封材料，在中间包内设置挡渣墙、钢水过滤器，净化钢液；控制钢液温度下降；改变水口内衬材质使其中的某一成分在高温下与 Al_2O_3 作用，在钢液和耐火材料界面生成低熔点相，被钢液带走并进入钢中，以消除 Al_2O_3 沉积。②减少物理附着。改进水口结构形状，校正钢水流量，使水口内表面光滑；采用阶梯式、狭缝式或复合式水口，从浸入式水口的内表面吹氩。这能起到一定的作用，但存在如结构复杂和制造比较困难，吹气易在钢坯内部形成针状小孔等缺点。另外，对于含二氧化硅和炭的狭缝式浸入式水口，在使用过程中，由于二氧化硅的还原和炭的氧化，气孔率会增加，会造成吹气不稳现象。

目前主要从改变水口内衬材质上防止 Al_2O_3 堵塞。主要采用氮化物、氧化锆、氧化钙和其他非氧化物制作的含石墨质浸入式水口，如 BN-AlN-C、ZrO_2-C-ZrB_2、ZrO_2-SiC-C、CaO-ZrO_2-C、O′-ZrO_2-C 以及 Sialon-C、Sialon-ZrO_2 等。最近还开发了无硅无碳型内衬材料，如日本通过在 Al_2O_3-C 质浸入式水口内壁复合尖晶石材料、Sialon、O′-ZrO_2 等。实际浇铸试验证明 Al_2O_3 结瘤明显降低了，浇铸后内壁工作表面平滑，材料具有良好的抗热振性。由于该种材料从根本上减少了 Al_2O_3 的来源，因此是一种非常有前景的防氧化铝堵塞内衬材料。此种内衬材料也更适用于洁净钢及超低碳钢等钢种的冶炼。

2) 渣线材质的抗侵蚀性能　浸入式水口渣线部位的抗侵蚀性能是影响其寿命的另一个重要因素。目前在渣线处普遍采用 ZrO_2-C 材料，与以往的 Al_2O_3-C 材料相比，抗侵蚀性得到了明显的提高。一般来说，碳含量为 15% 的 ZrO_2-C 材料具有良好的综合性能。ZrO_2-C 材料的侵蚀包括：①由熔钢引起碳素的氧化、溶解；②ZrO_2 的稳定剂 CaO 与渣中的侵蚀性成分如 SiO_2、Na_2O、F 等反应脱溶，致使部分稳定的 ZrO_2 迸裂转化为细小的单斜氧化锆。前者导致 ZrO_2-C 材料组织结构脆化，后者引起 m-ZrO_2 及玻璃相的产生，并使 ZrO_2-C 材料伴随洁净器的振荡运动被冲刷掉进入熔渣。在浇铸某些特种钢或在某些特定的浇铸工艺下 ZrO_2-C 材质的抗侵蚀能力面临更为严峻的考验，如浇铸高氧钢、限制中间包提包的浇铸及薄板坯连铸时，无法实现高效多炉连铸。为了进一步提高渣线 ZrO_2 材质的抗侵蚀性，可通过降低碳含量或采用三层结构复合实现，但碳含量降低对抗热振性有影响。图 8.5-9 示出三层结构的浸入式水口，表 8.5-9 列出二种 ZrO_2-C 质材料的组成和性能。据报道，日本研制了耐侵

蚀性强、耐剥落性好的 ZrB_2-C 质保护环，使用表明耐侵蚀性是 ZrO_2-C 质材料的 2 倍以上，大幅度提高了浸入式水口的使用寿命，然而，由于 ZrB_2 价格昂贵，难以推广应用。在材料中加入 BN，虽然与 ZrO_2-C 相比一定程度上牺牲了抗侵蚀性能，但能大大降低钢坯对裂纹的敏感性。此外，加入一定量的 AlN 也可提高渣线部位的抗侵蚀性能。据资料介绍，国外还新开发了一种铝碳-锆碳-镁碳复合浸入式水口，用于浇铸低碳钢。

表 8.5-9 普通 ZrO_2-C 质和低碳 ZrO_2-C 质材料的组成和性能

项目	化学组成/%				体积密度/$g\cdot cm^{-3}$	显气孔率/%	抗弯强度/MPa	侵蚀指数
	ZrO_2	SiO_2	C	X				
普通	73.9	1.4	15.0	0.5	2.84	21.8	7.6	67
低碳	90.8	0.2	6.2	0.4	2.82	20.7	35.3	42

注：表中 X 为低熔物和抗氧化剂。

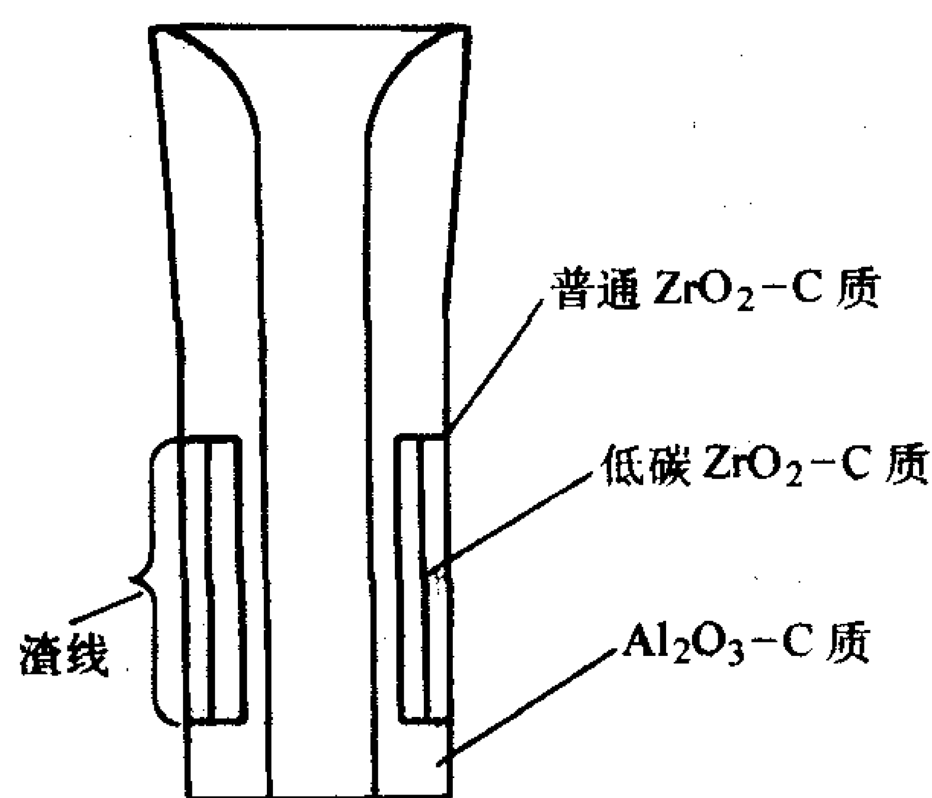


图 8.5-9 三层复合式浸入式水口结构示意图

5 铝镁碳耐火材料

随着连铸和炉外精炼的快速发展，部分精炼过程从炼钢炉转移到钢包中进行，现代钢包已成为一个具有多种特殊功能的重要的冶金设备。炼钢过程中钢包功能的变化导致钢包内衬用耐火材料的工作环境更加恶化，如出钢温度更高、钢水的保温时间更长、精炼过程中热金属的流动也更加紊乱，因此，对钢包用耐火材料提出了更高的要求：

① 高温作用下能形成半熔融状态的致密层，并减少黏渣；

② 使用过程略有膨胀性，砖衬能形成一个整体，不开裂、不剥落；

③ 钢包为间歇作业，经受冷却-高温的反复热循环作用，砖衬必须有良好的抗热振性；

④ 为保持钢水的清洁度，要求钢包衬有良好的耐侵蚀性，高温下耐火材料尽量少溶入钢水。

很长一段时间，日本钢包的内衬采用蜡石砖砌筑，我国铝矾土资源丰富，采用过黏土砖、叶蜡石砖、烧成（油浸）高铝砖、微膨胀（油浸）高铝和铝镁不烧砖等。它们中低铝高硅制品（$Al_2O_3 < 50\%$）高温下液相含量多、黏度大、高温刚性模量值低，热塑性较好，表现为抗渣渗透性好，不挂渣，但化学熔损较严重；高铝低硅制品（$Al_2O_3 > 50\% \sim 60\%$）高温下刚性模量值高，但塑性较差，易为钢水和熔渣渗透，渣-砖反应界面的渗透层厚，即反应变质层厚，易黏渣，温度发生急剧变化时易剥落。现代钢包材质要求高 Al_2O_3 含量，以增强抗渣蚀性，并需具有高温热塑性，以减少渣-砖反应界面的渗透。因此，研究利用镁铝尖晶石的性能和石墨的特性开发了 Al_2O_3-MgO-C 砖，在钢包上成功实施并得到推广应用。迄今为止，Al_2O_3-MgO-C 砖仍然是电炉钢包内衬主要的耐火材料和转炉钢包内衬耐火材料的品种之一。这种耐火材料与上述材料相比，具有如下优点：

① 良好的耐高温及抗组织剥落性；

② 良好的抗钢水和熔渣侵蚀性；

③ 高温下良好的残余膨胀，甚至在更高的温度下，砖与砖接缝处也不会出现裂纹。

5.1 主原料的选择

作为铝镁碳砖的主要原料有：电熔白刚玉、板状烧结刚玉、亚白刚玉、棕刚玉、不同等级的高铝矾土熟料等。

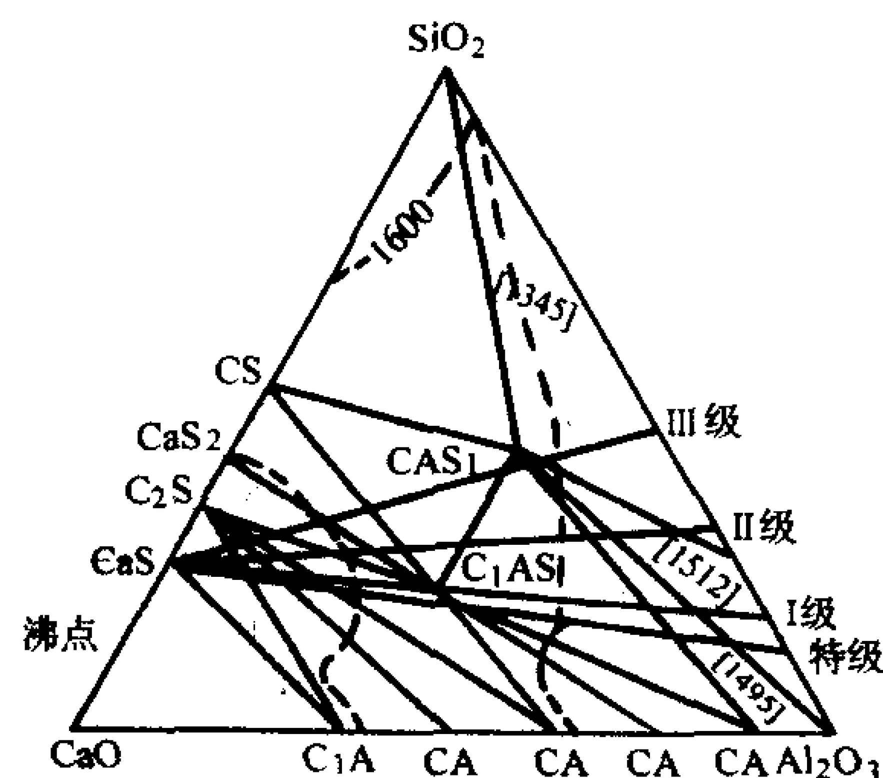


图 8.5-10 Al_2O_3-SiO_2-CaO 三元系统固面图

根据 Al_2O_3-SiO_2-CaO 三元系统相图（如图 8.5-10）可知，假设仅考虑熔渣 CaO、SiO_2 成分，C/S = 3，随矾土熟料中 Al_2O_3 含量升高，系统 1 600℃形成全液相所吸收熔渣 CaO 成分的能力逐渐增强，也即矾土熟料抗碱性渣侵蚀性能顺序：刚玉 > 特级 > Ⅰ级 > Ⅱ级 > Ⅲ级。同时，由固面图又可发现，Ⅰ级矾土熟料吸收较多 CaO 后，仍处在子系统 Al_2O_3-A_3S_2-CAS_2 中，固化温度 1 512℃；而特级矾土熟料吸收 CaO 较少，反而进入子系统 Al_2O_3-CA_6-CAS_2 内，固化温度降为 1 495℃；刚玉吸收 CaO 后反而率先进入固化温度 1 380℃的子系统 CA_6-CAS_2-C_2AS 内。尽管相差不大，但是，一定程度上说明在抵抗碱性渣侵蚀能力上高铝矾土熟料可与刚玉、Ⅰ级矾土可与特级矾土相媲美。Ⅱ级矾土熟料吸收一定量 CaO，组成能“穿晶”进入子系统 Al_2O_3-A_3S_2-CAS_2 中，固化温度由 1 345℃上升为 1 512℃。理论上，使用Ⅱ级矾土熟料可能早期损毁快些，而后期高温性能、抗侵蚀能力会有所改善。但是，由于Ⅱ级矾土熟料通常组织不够致密，A_3S_2 相含量高，A_3S_2 抗碱性渣侵蚀性差，后期这种优越性体现不出来。所以，理论上，不同档次的刚玉和高致密及低钠的特级、Ⅰ级高铝矾土熟料均可作为铝镁碳砖的主原料，为确保高温性能通常选用特级、Ⅰ级高铝矾土熟料为骨料，刚玉、特级高铝矾土熟料为细粉。

5.2 基质组成的确定

铝镁碳砖的基质中除了碳外主要为镁铝尖晶石相。镁铝尖晶石熔点为 2 135℃，比高铝砖内的刚玉熔点（2 050℃）、莫来石熔点（1 810℃）高，热膨胀率和弹性模量较小，所以，抗热振性好。MA 尖晶石结构稳定，几乎不与 CaO 等反应，抗碱性渣侵蚀能力优良，此外，MA 尖晶石生成中，MgO 与 Al_2O_3 反应伴随体积膨胀，使铝镁碳砖具有一定的膨胀性。铝镁碳砖中 MgO 成分一般控制在 5% ~ 15%，也有报道 MgO 在 30%左右，甚至达到 60%左右，这类高 MgO 的铝镁碳砖（或称镁铝碳砖）已成功用于电炉钢包和精炼钢包内衬。当砖采用刚玉为主原料，特别是基质部分 Al_2O_3 含量较

高时，MgO量多偏下限；当砖采用矾土熟料为主原料，特别是基质部分含有 Al_2O_3、SiO_2 时，MgO 量应偏上限。根据 Al_2O_3-MgO-SiO_2 三元相图，组成点一般选择在 MgO-MA-M_2S 三角形靠近 MA 区域，此时，尖晶石量大，系统固化温度高，而且适当过量部分 MgO 能满足砖的微膨胀性。

对于铝镁碳砖而言，其高温下的膨胀可分为两个部分，一部分是使用过程中产生的不可逆的永久性膨胀，另一部分是随着温度变化而变化的材料本身的可逆热膨胀，所以工作衬中应力也可分为两部分：σ = 不可逆膨胀应力 $\sigma_{预}$ + 可逆热膨胀应力 $\sigma_{可逆}$。如果永久性膨胀过大，则会在工作衬产生永久性膨胀"预应力"，该永久性预应力加上材质本身的可逆热膨胀应力，则可能导致热剥落。因此关键问题是控制好合适的永久性膨胀，当永久性膨胀正好抵消砖缝和高温下的收缩时，不可逆膨胀预应力 $\sigma_{预}=0$，这时产生剥落的危险性最小。

为了保证铝镁碳砖在使用过程中生成抗渣性能优良的尖晶石，同时还能产生适量的体积膨胀，使整个钢包衬形成一个整体，避免高温下产生收缩及砖缝渗钢现象，砖中 MgO 的引入方式为：①以镁砂细粉的形式加入；②以富镁尖晶石细粉形式加入；③以镁砂、镁铝尖晶石不同的颗粒种类混合加入。

镁砂质量不但直接关系到尖晶石的生成和液相量的多少，而且对材料性能有着显著影响。在相同工艺条件下，选用烧结镁砂和电熔镁砂作对比研究。结果表明，用电熔镁砂代替烧结镁砂时，1 450℃×1 h 热态抗折强度提高 40%，荷软开始点提高 30℃，抗渣性能也有较大提高。随着镁砂加入量的增加，膨胀上升显著。由于膨胀量的增大，烧后强度有下降趋势，渣渗透加强。但是，镁砂加入量增大，抗蚀损性能提高。镁砂的加入量应根据所用原料的性质、钢种、渣的黏度以及使用部位等决定。

在铝镁碳砖中直接掺加镁铝尖晶石合成料，比掺加镁砂的效果好。随着尖晶石加入量从 0 增加到 20%，铝镁碳砖的侵蚀指数逐步降低，加入量为 20% 时，侵蚀指数最小。当尖晶石加入量超过 20% 时，即铝镁碳砖中 Al_2O_3 含量过低时，侵蚀指数反而升高，即制品的抗渣侵蚀性能降低。可见，加入 20% 的尖晶石时，铝镁碳砖抗渣侵蚀性能最好。比较发现，加入中档烧结尖晶石时铝镁碳砖的侵蚀量为最大，其次为加入高纯电熔尖晶石，加入高纯烧结尖晶石时侵蚀指数最小，也即加入高纯烧结尖晶石与加入矾土合成的中档尖晶石相比较，制品可获得更好的抗渣侵蚀能力。

5.3 石墨的影响

在基质中加入石墨对提高抗渗透性和抗热冲击性起着重要的作用。钢包在装满钢水时，钢水对内壁产生很大静压力，加剧了钢液和渣液的渗透。石墨的表面能低，润湿角大，能有效地阻止熔渣和钢水的渗透。石墨的存在为铁、硅氧化物的还原创造了条件，所生成的金属与耐火材料不发生化学反应，在氧化物被碳还原的过程中，生成的气体能够进一步阻止熔渣和钢水向耐火材料内部渗透。同时由于钢包的使用特点是间歇性的，温度变化剧烈，装钢水时几分钟内温度从 500～600℃急剧上升到 1 650～1 700℃，浇完钢水后温度又会在几小时内降到 500～600℃，这样在反复的热冲击下，砖体内产生很大热应力变化，导致剥落现象，加快了钢包衬的损坏。石墨的热导率高[64 W/(m·K)]，弹性模量低，在砖体中加入石墨，不但降低温度梯度，而且能缓冲热应力及减少剥落现象。

但是，石墨的致命弱点就是容易氧化，钢包在使用过程中大部分时间是暴露在空气中，氧化性气氛强烈，在工作面上会不断地形成脱碳层，产生大量气孔，甚至结构疏松，增加内衬的侵蚀，并且由于石墨的加入，使得钢包壁散热加快，对于盛钢时间较长的连铸钢包而言，极可能产生冷钢现象。因此，在保证渣液没有明显渗透的前提下，以低碳为宜。一般砖中 C 含量在 2%～10% 范围。防止砖中 C 的氧化，可采用金属 Al、Si 及其合金、SiC 等为抗氧化剂，加入总量多在 5% 以下。

由于石墨以鳞片状存在，致使泥料成型依赖于结合剂的作用。结合剂开始曾采用水玻璃。采用高模数水玻璃带进 Na_2O 较少，荷重软化温度为 1 410℃，耐火度 1 790℃，这种砖因性能较好，价格低廉，故在中、小钢包上得到普遍使用。该砖在模铸钢包上应用，渣线区用镁碳砖砌筑，其寿命为 50～100 次。水玻璃结合铝镁碳砖的不足之处是易吸潮，吸潮后水玻璃析出，强度下降，使用寿命降低。有的厂采用提高烘烤温度，有一定的效果。少数厂采用油浸的办法，既提高了防潮能力，又由于残碳阻塞气孔和阻渣作用，能提高使用寿命。由于水玻璃带入的 Na_2O、SiO_2 杂质，在高温下形成较多液相，而影响使用寿命。因此，目前多用酚醛树脂取代低熔点的水玻璃作结合剂。

5.4 树脂结合铝镁碳砖的性能与应用

树脂结合铝镁碳砖在钢包侧壁和包底上使用，显示出良好的效果，其寿命大大优于烧成（油浸）高铝砖、微膨胀（油浸）高铝和铝镁不烧砖，以及水玻璃结合铝镁浇注料等。该砖的物理化学性能如表 8.5-10 所列。

树脂结合铝镁碳砖在宝钢、鞍钢、武钢和舞钢等连铸钢包上曾得到广泛的应用。在连铸用 50～100 t 钢包上，采用中档铝镁碳砖作内衬，渣线区用优质镁碳砖砌筑，一般使用寿命为 50～80 次，最高达 100 多次。

20 世纪 90 年代，精炼炉内衬，特别是国内外二次精炼法采用最多的 LF 炉炉衬已较大量采用优质铝镁碳砖，渣线区用镁碳砖，50t LF-VD 精炼包寿命 30 次以上，40-90tLF（V）的使用寿命 50 次左右。日本 LF 炉包壁用 Al_2O_3-MgO-C 砖，含 C 5%～10%，加 SiC 4%，砖体积稳定，耐剥落性良好。国内某厂 40tLF 精炼炉，包壁采用铝镁碳砖，渣线用镁碳砖，炉衬寿命 45 次以上。国内一些钢厂铝镁碳砖的应用情况如表 8.5-11 所列。

表 8.5-10 树脂结合铝镁碳砖理化性能

项目	理化指标			
化学组成/%				
Al_2O_3	68	70	64	74
MgO	12	11	10	9
C	8	10	6	7
显气孔率/%	10	8	8	3
体积密度/$g\cdot cm^{-3}$	2.72	2.74	2.91	3.09
耐压强度/MPa	70	80	90	92
荷软温度（4%）/℃	1 600	1 610	1 700	>1 700①
线变化率/（1 450℃）%	+0.15	+0.10	+0.12	+1.5②
耐火度/℃	1 790	1 790	>1 790	>1 790
原料特点	一级矾土	特级矾土	特级矾土 20%～30%烧结尖晶石	特级矾土 20%中档尖晶石

① 为荷重软化开始点。
② 为 1 600℃×3 h。

由于全连铸的生产及钢种的变化，冶炼技术的提高，钢

包铝镁碳砖的损毁与 MgO-C 砖等一样，仍然表现为因为碳的氧化形成脱碳层，从而助长了化学侵蚀和磨损。①在包壁部位主要是发生结构性剥落、化学侵蚀、碳氧化等复合损毁；②在包底部位主要是发生结构性剥落；③在接受钢水的冲击部位，除了结构性剥落和化学侵蚀外，还能看见因热态剥落和磨损而产生的损毁。由于受炉底透气砖进行气体搅拌的影响，在透气砖的背面和出钢后的除渣背面，尤其在浇注结束后有残渣的炉墙最下部，因渣与这些部位的接触，化学侵蚀速度比其他部位更快。总之，钢包内衬在与渣接触部位上，化学侵蚀控制着整个损毁，在渣影响小的部位上结构性剥落对砖的损毁起支配作用。

此外，铝镁碳砖热导率大，钢包的保温衬应采用更好的措施和加强钢包烘烤预热，烘烤中为防止石墨氧化，应涂抹防氧化的涂料。铝镁碳砖不能在沸腾钢钢包上使用。在超低碳钢或低碳钢精炼钢包使用也可能由于石墨和结合碳的溶解而污染钢液。

表 8.5-11　铝镁碳砖在连铸和炉外精炼钢包中的应用情况

钢厂	炼钢炉	浇铸和精炼方法	过去使用的包衬	现在使用的包衬
宝钢	300tBOF	连铸 KIP，CAS	高铝砖寿命 20～30 次	Al_2O_3-MgO-C 砖（渣线 MgO-C 砖）＞80 次（最高寿命 126 次）
武钢	70tBOF	连铸吹氩 RH	高铝砖（厚度 150 mm）渣线 MgO-C 砖 寿命 40～50 次	Al_2O_3-MgO-C 砖（厚度 110 mm）（渣线 MgO-C 砖)寿命 50～60 次
鞍钢	180tBOF	连铸	不烧 Al_2O_3-MgO 砖寿命 25 次	Al_2O_3-MgO-C 砖（渣线 MgO-C 砖）寿命 60～68 次
天钢	150 t 超高功率电炉	连铸 LF-VD	进口铬镁砖寿命 16-30 次	Al_2O_3-MgO-C 砖（渣线 MgO-C 砖）寿命 20～24 次
舞钢	90 t 超高功率电炉	LF	高铝砖寿命 25～30 次	Al_2O_3-MgO-C 砖（渣线 MgO-C 砖）寿命 45 次

6　镁钙碳耐火材料

MgO-CaO 系耐火材料具有耐火度高，抗渣性强，热力学性质稳定，不污染钢水，并能捕捉钢水中的 Al_2O_3、S、P 等非铁杂质而净化钢水等优点，早在 18 世纪就应用在冶金行业中。20 世纪 50 年代后出现氧气顶吹转炉炼钢法，稳定性白云石耐火材料用于转炉炉衬曾起过积极作用，但因制品易发生水化和粉化，产量未有大幅提高。进入 60 年代后，碱性炼钢转炉法在全世界范围迅速取代主要的平炉炼钢法，作为碱性耐火材料的 MgO-CaO 系材料变得十分重要，许多研究者又继续对 MgO-CaO 系耐火材料进行研究，并获得了一些积极的成果。随着钢铁冶炼技术的不断进步，钢材质量不断提高，洁净钢、优质钢需求增多。这一阶段各国普遍采用连铸炼钢技术，特别是炉外精炼技术，对耐火材料质量要求越来越高，除要求耐火材料火材料无法比拟的优良特性，得到了进一步广泛开发。美国大型钢包内衬开始普遍采用白云石砖取代高铝砖，寿命明显提高。在法国和德国的 BOF 炉中，以净化钢液为目的使用大量白云石砖，显著降低了吨钢成本，提高了钢的质量。由于天然白云石中杂质含量高，分布不均，因此逐渐发展为合成镁白云石砂。日本报道了许多将 MgO-CaO 系耐火材料用于钢包和中间包内衬，以及广泛采用镁白云石砖顶替镁铬砖用于 VOD、AOD 炉等炉外精炼中的试验结果。

我国在含游离 CaO 耐火材料研究方面起步较晚，但发展较快。70 年代首先完成了二步煅烧法制取镁白云石砂的研究，随后，相继建成了镁白云石、白云石耐火制品生产线。在原料方面，由过去单一的焦炭竖窑一步煅烧白云石熟料，发展成二步法煅烧白云石熟料、人工合成二步煅烧白云石熟料及电熔镁白云石熟料，并采用多种煅烧方法，如烧油竖窑、隧道窑、回转窑等，生产的镁钙砂质量不断提高；在制品方面，由过去单一的沥青结合白云石砖，发展为轻烧油浸白云石砖、沥青结合镁白云石砖、烧成镁白云石砖、不烧镁钙砖、无水树脂结合镁白云石砖等。“七五”期间，镁碳砖在我国得到大力开发和推广，取得重要成果，但考虑到我国镁白云石、白云石、镁砂资源分布情况，特别是随着冶炼条件的苛刻，我国制定出碱性耐火材料以镁质、镁钙质并举的总体战略思想，开展合成优质镁钙砂和优质镁钙碳系列耐火材料制品（包括镁钙碳砖、烧成镁钙砖和中间包镁钙涂料及 CaO 过滤器）的研究，取得了一些成果。

我国精炼比 2000 年为 26.86%（不含吹氩喂丝)，而发达国家多已达到 90%以上；不锈钢连铸比目前我国为 15%，除奥氏体型、马氏体型外，其他各类钢种还只能少量生产。我国 2010 年不锈钢预测目标是精炼比 100%，连铸比 85%。随着我国炉外精炼技术的快速发展，MgO-CaO 系耐火材料的用量必将得到大幅度增加。

6.1　含游离 CaO 的碱性耐火材料

生产 MgO-CaO-C 砖需用高纯度、高密度、抗水化性能良好的含游离 CaO 的碱性耐火原料。这些原料如按组成分，有白云石、镁白云石和石灰熟料，如按生产工艺分，有电熔熟料和烧结熟料。采用不同原料制成的砖相应地称为白云石碳砖、镁白云石碳砖和镁石灰砖。

在白云石煅烧方面，西欧各国用一步煅烧法进行致密烧结，因而可以为制砖提供廉价原料。在日本除了采用各种合成的镁白云石熟料外，还采用了烧结的或电熔的 CaO 熟料。我国成功地采用二步煅烧方法生产了高纯白云石和合成镁白云石，也采用电熔方法生产了高纯度的白云石和合成镁白云石熟料。

含游离 CaO 熟料的抗水化性能与熟料中游离 CaO 的含量、CaO 结晶的发育程度，以及熟料的显微结构特征等有关。研究比较了几种熟料的抗水化性能，结果表明，熟料 A-C由于其 CaO 含量高，因而水化增重率最大；熟料 A-MC 的 CaO 含量约为 A-C 的 1/3，其水化增重率也成比例减小；熟料 B 和 C 的 CaO 含量大致相等，但水化增重率有大的不同，烧结合成的 CaO-MgO 熟料 B 的抗水化性优异。抗水化性能不是单纯地随镁钙熟料中 CaO 含量越低越好，镁钙熟料的水化除了与其中的 CaO 含量有关外，更大程度上取决于熟料的显微结构差别。表 8.5-12 示出三种镁钙熟料的水

化实验结果，在同等条件下，抗水化性的优劣顺序：熟料 B > 熟料 C > 熟料 A。

表 8.5-12　镁钙熟料的水化实验结果

编号	增重率/%	粉化率/%
镁钙熟料 A	1.4	40
镁钙熟料 B	0.4	4.97
镁钙熟料 C	0.91	5.90

通过扫描电镜显微镜对三种镁钙熟料进行观察，发现熟料 A 方镁石晶粒粗大，而方钙石晶粒细小，分布集中，主要充填在方镁石宽阔的晶界上，而熟料 B、C 晶粒细小，但发育良好，晶界狭窄，MgO 和 CaO 呈均匀的相间分布。晶界是镁钙熟料水化过程中水的直接通道之一，所以，熟料 A 与熟料 B、C 相比，阻止水的渗入能力差，抗水化性能低。

为了降低含游离 CaO 耐火熟料的水化速率，国内外学者做过许多尝试。其方法归纳起来主要有两类：烧结法和表面包覆法。烧结法是在烧结时，添加一些添加剂，使添加剂与 CaO 反应生成低熔物或固溶体，或采用活化烧结工艺，促进烧结，提高密度，减少与水接触的面积，或者使 CaO 变成抗水性矿物，从而提高抗水化性；表面包覆法就是使 CaO 表面裹上一层抗水化性物质，使 CaO 与水隔绝，从而起到抗水化的作用。

研究对白云石熟料采用 $H_2C_2O_4$ 或 Al $(H_2PO_4)_3$-H_3PO_4 溶液浸渍，并在 CO_2 气氛下热处理，在白云石熟料表面形成了一层难溶于水的多组元复合膜，因而抗水化性能得到显著提高。表 8.5-13 列出几种不同方法处理后白云石熟料的抗水化效果。实验条件：白云石熟料（SiO_2 1.22%、Al_2O_3 1.82%、Fe_2O_3 0.62%、CaO 53.77%、MgO 36.96%、R_2O 0.06%、IL 4.48%），颗粒粒度 4 ~ 2 mm，高压釜压力 0.3 MPa，温度 130℃，保温 2 h。从高压釜取出，烘箱中自由升温到 110℃ 干燥至恒重，测定水化增重率，并采用 1 mm 方孔筛筛分后测定水化粉化率。然后以空白样（未经任何处理）的增重率和粉化率为 100，计算表面处理后熟料水化增重指数和粉化指数。

表 8.5-13　抗水化实验结果与日本同类材料抗水化性能比较

	处理条件	增重率/%	粉化率/%	增重指数	粉化指数
本实验	$H_2C_2O_4$	0.20	0.34	54	39
	$Al(H_2PO_4)_3$-H_3PO_4	0.17	0.31	46	36
	H_3PO_4	0.24	0.63	65	72
	未任何处理	0.37	0.87	100	100
日本	H_3PO_4	0.08 ~ 0.32	1.57 ~ 2.01	27	51
	未任何处理	0.75	3.53	100	100

从表 8.5-13 中可以看出，采用 Al $(H_2PO_4)_3$-H_3PO_4 溶液、$H_2C_2O_4$ 溶液浸渍，并 CO_2 气氛下热处理的镁钙熟料的粉化指数低于日本采用 H_3PO_4 浸渍处理的同类材料的粉化指数，增重指数比日本同类材料的高，但水化增重率也达到日本同类材料的相当水平。

6.2　MgO-CaO-C 砖组成与性能的关系

6.2.1　最佳的 MgO/CaO 比例

MgO-CaO 质耐火材料应用的重要前提是在不同的使用条件下的最佳 MgO/CaO 比例。对于转炉操作条件而言，提高 MgO/CaO 比例，虽然有使熔渣容易渗透的缺点，但却能够降低熔渣的熔损速度，因而其耐用性高。温度越高，高 MgO/CaO 比值的优点就越能显示出来。因而提高 MgO/CaO 比值对于苛刻的超高温操纵条件是有效的。

对于钢包和精炼钢包，最佳 MgO/CaO 比值取决于熔渣的类型和所精炼的钢种。

在 CaO-SiO_2 系熔渣中，CaO 含量高的 MgO-CaO-C 系耐火材料具有较高的抗侵蚀能力。其原因是当 MgO-CaO 砂颗粒接触这种熔渣时，由于从其中熔出的 fCaO 会立即同熔渣中 SiO_2 反应生成高熔点的 $2CaO·SiO_2$ 和 $3CaO·SiO_2$ 固化密集于砖的表面，使熔渣高粘度化并在砖的表面上形成坚固的保护层。

在 CaO-Al_2O_3 系熔渣中，MgO-CaO-C 砖的损耗相当严重，并随 CaO 的增加而加大。其原因则是由于砖中的 fCaO 会立即熔于 CaO-Al_2O_3 系熔渣，生成 $12CaO7Al_2O_3$ 等低熔点物质，以熔融状从砖的表面上排出于熔渣中，使砖的表面上不能形成保护层，而加快砖的损毁。

MgO-CaO-C（16%）砖对于抗含铁氧化物的高碱度熔渣的侵蚀几乎没有优点。而且，当砖中 CaO 含量超过 20% 时，砖的侵蚀加快。这是因为当 CaO 含量低于 15% ~ 20% 时，它们在大结晶中呈孤立状态，粗颗粒部分对铁氧化物的化学侵蚀有 MgO 的保护效果。一部分在颗粒表面上露出的 CaO 与铁氧化物反应，由于后者又与砖中碳反应，引起熔渣熔点升高，黏度上升，从而控制了颗粒的熔流。而当 CaO 含量超过 20% 时，CaO 在砖中的密集度增大，则可导致砖中粗粒和微粒都提高了与铁氧化物的反应性，从而导致耐蚀性下降。

对于 Si 还原的熔渣，随着 CaO 含量的提高，MgO-CaO-C 砖的抗侵蚀能力提高，故应增加砖中的 CaO 含量，其 CaO 含量不应低于 20%，MgO/CaO 大于 3.5 时，其蚀损速度会加快，并且观察到 MgO/CaO ≈ 72/17 的砖有局部熔损现象；而当 MgO/CaO 小于 3.5 的 MgO-CaO-C 砖，对于提高抗蚀能力不明显，因此认为，在 CaO-SiO_2 系低碱度熔渣中，MgO-CaO-C 砖中的 MgO/CaO ≈ 3.5。

对于 Al 还原的熔渣，随着 MgO 含量的提高，MgO-CaO-C 砖的抗侵蚀能力提高，故应尽量降低砖中 CaO 的含量。

6.2.2　最佳碳含量

对 CaO/SiO_2 约为 3 的转炉渣来说，MgO-C 砖中 C 的含量可达约 20%，并随砖中 C 含量的增加，其熔损量下降；渣中 FeO、MnO 等含量的提高、温度的上升，MgO-C 砖的熔损量也随之增加。

由于低碱度熔渣中的 MgO-C 砖中的碳含量存在如下情况：

① 树脂结合的镁砖能被 CaO/SiO_2 约为 1 的熔渣迅速侵蚀，而且 FeO 含量越高，侵蚀速度就越快；

② 在 CaO/SiO_2 = 1 的熔渣中 FeO 含量不超过 5% 时，不管在何种温度下，由 C 含量而引起的 MgO-C 砖的耐蚀性相差都很小，但其侵蚀速度却都很大，表明 MgO-C 砖难与这种熔渣相适应；

③ 当 CaO/SiO_2 约为 1 熔渣中 FeO 大于 20% 时，C 含量为 5% ~ 10% 的 MgO-C 砖，其熔损量最小，表明这种 C 含量的 MgO-C 砖在 CaO/SiO_2 约为 1，FeO 含量大于 20% 的熔渣中，显示出稳定的耐用性；

④ 当温度升高时，C 含量为 15% ~ 20% 的 MgO-C 砖的熔损明显加大，表明高碳 MgO-C 砖与低碱度高 FeO 含量的熔渣不相适应。这是因为，渣中 FeO 含量越高，如果砖中 C 含量也高，那么 Fe 在渣/砖界面析出的也越多，基质由于液相氧化而受到破坏，MgO 颗粒的流出显著，因而损毁严重。相反，在 MgO-C 砖中 C 含量少时，即使发生液相氧化，但由于形成了 MgO 颗粒密集度较大的反应层而抑制了熔损，

结果会提高使用寿命。

将上述结果用于 MgO-CaO-C 砖时，则可设计出钢包和精炼钢包渣线部位用 MgO-CaO-C 砖，其碳含量的上限为14%，在实际应用中，确切的碳含量则却取决于熔渣碱度和冶炼的钢种。例如，在通常的操纵条件下，用于钢包和精炼钢包渣线部位的 MgO-CaO-C 砖中，其碳含量为12%～14%，但在脱碳炉中冶炼不锈钢时，MgO-CaO-C 砖中的碳含量不超过5%，而精炼低碳钢时，应设计更低碳（不超过2%）含量的碱性砖与之相适应。

6.2.3 MgO-CaO-C 系的反应

MgO-CaO-C 砖在高温条件下使用时，与 MgO 和 C 相比，CaO 和 C 能在更高的温度区域中共存。

研究表明，在 Ar 气氛中，MgO-CaO-C 系的失重率也比 MgO-C 系小。在 CaO 含量相同的条件下，电熔 MgO-CaO 砂比烧结 MgO-CaO 砂失重率小，说明前者更难被 C 还原。因此，在真空条件下，应选用电熔 MgO-CaO 砂作为生产 MgO-CaO-C 砖的 CaO 的源。

6.2.4 MgO-CaO-C 砖的力学性能

同 MgO-C 砖作对比，在 800～1 400℃以内，MgO-CaO-C 砖的高温抗折强度比 MgO-C 砖低，而且其高温弹性系数也比 MgO-C 砖低。根据由高温抗折强度和高弹性率计算出来的高温刚性，MgO-C 砖比 MgO-CaO-C 砖高，说明在机械压力下的耐久性，后者低于前者。显然，要提高 MgO-CaO-C 砖在机械应力下的耐久性，降低 CaO 含量则是一个重要的途径。

另外，在加热的过程中所产生的热应力，当温度高于700℃时，MgO-C 砖比 MgO-CaO-C 砖大，但在低于 700℃时，两者的热应力却几乎接近。在 600℃以下时 MgO-C 砖和 MgO-CaO-C 砖的常温抗折强度都稳定不变，而在温度超过 600℃以上时，两者的常温抗折强度都下降。只是其幅度 MgO-CaO-C 砖比 MgO-C 砖小而已。根据断裂力学理论估计，MgO-CaO-C 砖的裂纹以稳定方式扩展，而 MgO-C 砖内的裂纹则可能以不稳定方式传播。

6.3 MgO-CaO-C 砖的应用

MgO-CaO-C 砖和 MgO-C 砖相比，有不同的特性。对于低碱度、低总铁炉渣，MgO-CaO-C 砖具有更好的抗渣性，而且在高温下的稳定性强。因而其首先被成功地用于吹炼不锈钢比率高的顶底复吹转炉上。

日本千叶钢铁厂的 85 t 顶底复吹转炉（K-BOP），冶炼不锈钢的比率高，长时间处于高温（1 700℃左右）及低碱度渣的使用条件下，曾在炉腹、炉底部位使用过镁白云石砖、MgO-C 砖和二种 MgO-CaO-C 砖。镁白云石砖（砖 A）是由高纯度烧结镁砂和合成白云石砂所制作的烧成镁白云石砖。MgO-CaO-C 砖（砖 B）为试制的不烧 MgO-CaO-C 砖，砖中细颗粒（1～0.2 mm）配入了 15%高纯烧结 CaO 颗粒。砖 C 是石墨配合量为 10%、与砖 B 相同基础的 MgO-C 砖。砖 F 是以后改进的，CaO 原料使用烧结 MgO-CaO 砂的砖。四种砖的理化性能和使用结果如表 8.5-14 所列。在砖 F 基础上采用电熔镁砂取代高纯烧结镁砂，并扩大应用到转炉的渣线、熔池等部位，可以进一步提高砖的耐用性。

表 8.5-14 四种砖的理化性能和使用结果

试样 成分及性能	A 镁白云石	B MgO-CaO-C	C MgO-C	F MgO-CaO-C
化学成分/%（质量）				
MgO	90.4	73.5	88.3	74.3
CaO	8.3	15.5	1.0	14.8
C	—	10.3	10.3	10.4
显气孔率/%	13.0	5.8	1.7	5.7
体积密度/$g\cdot cm^{-3}$	3.03	2.86	2.98	2.89
冷态耐压强度/MPa	75.12	37.95	54.03	34.32
抗折强度/MPa	19.42	8.92	21.57	8.83
高温（1400℃）抗折强度/MPa	3.63	5.39	3.92	5.49
使用部位	85 t K-BOP、炉底、炉腹			
钢种、冶炼条件	不锈钢、1 700℃、低碱度			
使用效果	-	+ +	+	+ + +

MgO-CaO-C 砖除主要用于碱性氧气转炉外，近年其应用领域已经转移到炉外精炼炉和不同类型的钢包中。

表 8.5-15 MgO-CaO-C 砖在炉外精炼钢包内衬中的应用

钢厂	精炼炉与精炼方法	处理时间/min	最高温度/℃	配合炼钢炉	过去使用的炉衬耐火材料	MgO-CaO-C 砖内衬
A	20tLF 电弧加热真空脱气成分调整吹氩	120～180	1 710	20 t 高功率电炉	电熔颗粒再结合镁铬砖侵蚀速度 16～20 mm/次 平均寿命 5 次 最高寿命 7 次	侵蚀速度 1.5～2.0 mm/次平均寿命 25 次最高寿命 40 次
B	40tVD 真空脱气成分调整吹氩	50～60	1 650	30 t 电熔	优质镁碳砖侵蚀速度5 mm/次 平均寿命 16 次 最高寿命 21 次	侵蚀速度1.95 mm/次平均寿命 36 次最高寿命 38 次
C	25t LF-SL 电弧加热喷粉料喂金属丝成分调整吹氩	60	1 710	15 tBOF	电熔颗粒再结合镁铬砖侵蚀速度 23 mm/次 添加金属粉的优质镁碳砖侵蚀速度 3.71 mm/次	侵蚀速度 2.06 mm/次寿命 60 次

在欧洲，所有的 AOD 炉均用白云石砖砌衬，其中大部分是烧成白云石砖，VOD 炉用镁白云石砖，他们主张采用 CaO 接近 50%～70%的白云石，其净化钢水能力超过石灰，在美国，白云石和镁铬耐火材料占据的市场大致相同，但是随着环保意识的不断加强，白云石砖正在扩大市场。国内 20 世纪 80 年代初，为开发炉外精炼用耐火材料做过许多工作，重点放在开发优质含碳 MgO-CaO 耐火材料，并与焦油浸渍烧成镁白云石砖和镁碳砖、优质预反应镁铬砖和电熔颗粒再结合镁铬砖相比较。研究发现，通过选择合适的配料组分，在高温下形成适量低熔点液相，渗入气孔中，当温度下降时，即在出钢和停炉间歇期间，炉衬表面可形成密封性的抗氧化层，从而可防止含碳基质被进一步氧化。这种 MgO-CaO-C 砖具有优良的抗氧化性能、抗剥落和耐侵蚀性能。它的侵蚀速度仅为电熔颗粒再结合镁铬砖的 10%，是电熔镁

砂制造的镁碳砖的 40%，是电熔镁砂加金属粉抗氧化剂的镁碳砖的 56%。表 8.5-15 列出了 MgO-CaO-C 砖用于一些精炼炉内衬的使用情况。

7　Al_2O_3-SiC-C 砖

7.1　铁水预处理对耐火材料性能的要求

铁水预处理工艺流程如图 8.5-11 所示。

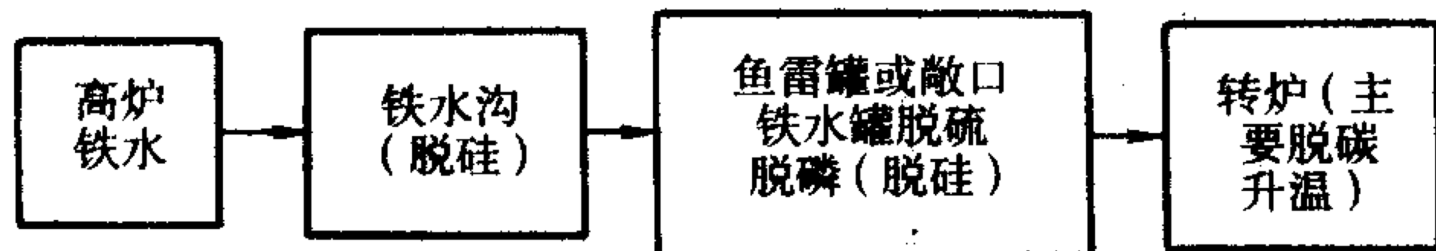


图 8.5-11　铁水预处理工艺流程示意图

当铁水沟不具备脱硅条件时，鱼雷罐或敞口铁水罐则成为三脱容器，通过喷枪喷入粉剂，与铁水中硫、磷、硅反应使之进入渣中除去。粉剂分 CaO 基与 Na_2CO_3 基两大类：

CaO 基包括 CaO、CaC_2、CaF_2、$CaCl_2$ 等；

Na_2CO_3 基包括 Na_2CO_3、铁系氧化物或铁鳞。

采用 CaO 系处理剂脱磷，脱磷渣成分如表 8.5-16 所列。

表 8.5-16　铁水脱磷渣大致成分组成（质量分数）　%

氧化物	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	P_2O_5	C/S
含量	10~25	5	5~30	2~10	30~50	3	2~7	1.4~4.5

脱磷渣矿物大致为：β-磷酸三钙、磷酸四钙、蓝硅磷灰石（$5CaO·P_2O_5·SiO_2$、熔点 1 700~1 850℃）、斜硅钙石（β-$CaO·SiO_2$）、硅酸二钙、褐硫钙石（CaS）、斯塔石［3.3（$3CaO·P_2O_5$）·$2CaO·SiO_2$·CaO］。若以 CaF_2 处理铁水，渣中可能生成氟磷灰石［$Ca5(PO_4)_3F$］、熔点 1 605℃，可见三脱反应是伴随着交互反应发生的。钙系渣生成量大，熔点高，黏度大，需在处理过程中加以搅拌，增加了工艺难度与成本。Na_2CO_3 系处理剂成渣生成物 Na_3PO_4 熔点 1 340℃、NaS 熔点 950℃、硅酸钠熔点 1 088℃，熔点温度低则渣黏度小，不需搅拌造渣，粉剂耗量小。但因此渣流动渗透力强，腐蚀性大，耐材蚀损速度加快，寿命降低。钠基处理剂对耐材侵蚀较大，多采用与钙基处理剂复合方式使用。

K. Ichikawa 等进行了 Na_2CO_3 基及 CaO 基处理剂对刚玉、矾土的碱蚀实验，结果表明：Na_2CO_3 对电熔刚玉仅在表面起反应，与矾土反应矾土表层可被溶解，生成物分别为 β-Al_2O_3、霞石或玻璃相。CaF_2 与电熔刚玉仅表层少量反应，矾土可在表层被 CaF_2 溶解，生成物为长石、黄长石或玻璃相。碳不参与 CaO 反应，但 $Na_2O + C = 2Na + CO (g)$。SiC 最终氧化为 SiO_2，起一定的防氧化保护作用。钠基处理剂对耐材侵蚀较大，多采用与钙基处理剂复合方式使用。除对 ASC 砖采用矾土刚玉较纯骨料为原料外，对三脱处理剂改进亦有利，可减少 ASC 砖的蚀损。铁水预处理工艺多种多样，对内衬耐火材料侵蚀情况复杂，但总体上可归纳为：

① 化学作用引起的侵蚀，特别是 Na_2CO_3 系处理剂、CaF_2 系处理剂；

② 热作用引起的侵蚀，在装料过程中由生铁的高温和热振引起的侵蚀；

③ 机械作用引起的损坏，在装入、运输和流出过程中铁水运动的磨损，特别是脱磷脱硫处理过程中铁水高速运动和振动引起的损坏。

因此，要求铁水预处理 Al_2O_3-SiC-C 砖，特别是渣线用材料应具有优良的抗渣侵蚀性、热振稳定性和良好的抗机械冲刷、磨损性等。

7.2　Al_2O_3-SiC-C 砖的组成对性能的影响

7.2.1　基本原料的影响

Al_2O_3-SiC-C 砖所用含 Al_2O_3 原料有电熔刚玉、烧结刚玉、矾土、红柱石等。研究表明：含 SiO_2 量大，砖的熔损速度大。SiO_2 含量小于 6%（质量）的 Al_2O_3-SiC-C 砖内部不易产生裂纹。蚀损由骨料晶界控制，电熔骨料晶粒受损少；烧结刚玉晶界多，渣易渗入，造成晶粒流失，两者蚀损速度分别为 8% 及 35%。不过，有人研究认为，作为鱼雷车内衬的 Al_2O_3-SiC-C 砖，以莫来石为基质时，其抗 C/S = 1 的铁渣侵蚀性能优于以刚玉为基质的制品。

SiC 可抑制碳氧化，与 CO 反应生成 SiO_2 致密保护层，也可填充气孔，使砖致密。通过对 α-Al_2O_3/SiC 复合材料的显微结构进行研究，发现 Al_2O_3/SiC 界面为直接结合，界面上发生互扩散，Al_2O_3 在 SiC 中的扩散量为 16.8%，SiC 在 Al_2O_3 中的扩散量为 4.7%，由于界面上发生互扩散从而促进了材料烧结。SiC 热导率高，抗渣能力强，但 Na_2CO_3 易与 SiC 反应形成低熔物，$2Na_2O + SiC = 4Na + C + SiO_2$，SiC 氧化后生成物与 CaO、$CaF_2$ 也易生成低熔点黄长石或玻璃相，故 SiC 粒度及含量要视不同部位适当选择。粒度在 60 μm 以下的 SiC，引入 Al_2O_3-SiC-C 砖中，热处理温度在 1 300℃以上时，或者粒径在 97 μm 以下，温度在 1 350℃以上时，可抑制氧化。粒径小，力学强度高，抗氧化作用明显；粒径大，抗热振性好。但当热处理温度较高时，因 SiC 粒径不同而产生的差异则变小。

随着 SiC 的增加，Al_2O_3-SiC-C 砖性能有下降趋势，加入 SiC 量过多不利于试样成型，SiC 的加入量以 10% ~ 15% 较好。研究比较 SiC 和 Si_3N_4 对 Al_2O_3-SiC-C 砖性能的影响，结果表明，耐蚀性具有随着 β-Si_3N_4 添加量的增多趋于提高，随着 SiC 添加量的增多而降低；抗氧化性因 β-Si_3N_4 的添加改善不大，但随着 SiC 添加量的增多而提高。进一步研究发现，β-Sialon-Al_2O_3-SiC 材料具有比 Sialon/Si_3N_4 结合 SiC 材料更优异的抗熔碱侵蚀能力。随刚玉相的增加，材料抗熔碱侵蚀能力增强，抗高炉渣侵蚀能力略有下降。表 8.5-17 在砖中引入 β-Si_3N_4 取代 Al_2O_3 粉后 Al_2O_3-SiC-C 砖的基本性能，砖基本配方含 Al_2O_3 65%、SiC 15%、石墨 13%（质量）。表中加入 β-Si_3N_4 性能参数多无大提高，甚至下降，但是，在高频电炉 1 550℃ × 270 min 渣蚀条件下，渣剂用 CaO-铁系氧化物-CaF_2 混合物 500 g、热金属 20 kg，反应后测侵蚀指数，A 砖及 E2 砖分别为 1 及 0.75。蚀后残砖成分中 SiO_2 含量 E2 比 A 低1.5 %（质量）、CaO 含量高0.4 %（质量），实际使用也表明 E2 砖优于 A 砖。

表 8.5-17　含 β-Si_3N_4 的 Al_2O_3-SiC-C 砖组成与性能

编号		A	E1	E2	E3	E4
含 β-Si_3N_4 质量分数/%		0	3	8	13	18
显气孔率/%		5.4	4.6	7.5	9.8	10.7
体积密度/$g·cm^{-3}$		3.03	3.03	2.97	2.88	2.87
冷态耐压强度/MPa		85	86	76	59	59
抗弯强度/MPa	室温	23	22	19	17	18
	1 400℃	16	15	13	11	12

对 Al_2O_3-SiC-C 材料在熔融还原熔体中的侵蚀进行研究，

结果表明，材料中SiC量的增大对其常规物理性能影响不大，但无论是在纯熔渣熔体、纯铁浴熔体还是渣铁共存的熔融还原型熔体内，侵蚀速度都大幅度降低。在铁浴中，当SiC添加大于5%后，侵蚀速度随SiC量的增加变化变小；而渣及渣铁熔体中，侵蚀速度随SiC量增加直线降低。

石墨选用与其他碳复合材料相同，尽量选用含杂质（如SiO_2、CaO、Fe_2O_3）较低的品种。研究石墨粒度对Al_2O_3-SiC-C砖性能的影响，认为使用小于150目的石墨，砖中小气孔多，对高温强度有利，其均匀分布也抑制了Al_2O_3-SiC-C砖基质部分的氧化及渣的渗透。

7.2.2 树脂及特殊炭结合剂的影响

树脂或特殊炭结合剂高温下炭化形成碳结合，残炭率越高，强度越大。研究认为Al_2O_3-SiC-C砖结合剂以液态树脂与粉状树脂复合使用较好，沥青特殊炭粉残炭率要高。如沥青与酚醛树脂混合物的收缩率200℃×24 h为-35%，1 500℃×3 h为-56%。对应温度条件酚醛树脂为-53%与-72%。普通沥青软化温度398℃，固定炭60%，挥发分39.5%，灰分0.5%；经过23K温度处理具有自烧结性的沥青质特殊炭，软化温度大于593℃，固定碳85%~90%，挥发分10%~15%，灰分小于0.5%。各按0~5%（质量）的量外加特殊炭结合剂，测定Al_2O_3-SiC-C砖性能，引入3%（质量）时剥落轻微，弹性模量26.5~28.4，耐蚀指数较低，热态强度较高。在Al_2O_3-SiC-C砖中各引用液态树脂LA及LB，加入量2.5%（质量），砖基本组成为：$Al_2O_3$75、SiC10、石墨15%（质量）。按不同引入量的C型树脂粉及D型沥青粉设计配方，测定性能如表8.5-18，沥青及特殊炭组成与性能如表8.5-19。

表8.5-18 结合剂于1 400℃下Al_2O_3-SiC-C砖的热态抗折强度

项目	LA型树脂/MPa	LB型树脂/MPa
C型树脂粉1%（质量分数）	5.8	6.5
C型树脂粉2%（质量分数）	7.4	6.5
D型沥青特殊炭1%（质量分数）	6.1	8.5
D型沥青特殊炭2%（质量分数）	7.5	7.8

表8.5-19 沥青及特殊炭的组成与性能

项目	LA型液态树脂	LB型液态树脂	C型脂粉	D型沥青特殊炭
残炭率（质量分数）/%	36	48	58	60
25℃时黏度/Pa·s	4.5	3.5	—	—
软化温度/℃	—	—	80	150

由表8.5-18、表8.5-19中性能可见，特殊炭结合剂残炭率高，结合强度大。采用液态树脂及沥青特殊炭复合型结合剂Al_2O_3-SiC-C砖性能较好，用量以2.5%（质量分数）液态树脂加1%~2%（质量分数）特殊炭适宜。对在Al_2O_3-SiC-C砖中添加特殊碳对耐剥落性影响进行研究，发现加热后砖的弹性率降低和抗折强度提高，砖的剥落程度变小，与以前的砖相比，寿命延长约100次。但是，随着特殊碳添加量的增加，耐蚀性有降低趋势。

7.2.3 防氧化剂及特殊添加剂的影响

Al_2O_3-SiC-C砖涉及的防氧化剂有Al、Si、B_4C、Cr_2C_3、含硼玻璃及含磷玻璃等。研究在Al_2O_3-SiC-C砖引入B_4C，氧化失重率仅3.23%，复合引入Al、Si粉，氧化失重率6.65%，但也有人研究认为，添加剂的加入能有效提高制品的常温耐压强度和高温抗折强度，复合加入三种添加剂能获得性能优异的产品。一是铝粉与硅粉的同时加入，铝硅的低共熔点温度低（577℃），能在较低的温度下生成液相，有利于物质扩散，能降低碳化物、氮化物的反应生成温度以及提高其生成量，提高制品的强度；二是金属铝粉还可以将硅粉和SiC粉表面的游离SiO_2还原成Si，Si又可与C生成β-SiC，这样既增强Si粉的反应活性，又可生成多的β-SiC，对制品的强度很有利；三是试样中新生成的SiC与Al_4C_3可生成化合物$2Al_4C_3$-SiC与Al_4C_3-SiC，有利于Al_3晶须的稳定，增强作用更显著。试样中若同时加入铝粉和硅粉以及B_4C，则在试样中存在着三种结合相：树脂残炭，Al、Si转化相，$9Al_2O_3·2B_2O_3$及其固溶体。这三种结合相从整体上增强了材料的结构，使材料具有更加优良的性能。

各类添加物适用温度范围不同，性能各异，需针对ASC砖的使用条件针对性加以选择。研究认为用铝镁合金粉与含磷玻璃粉复合为防氧化剂效果较好，加入量1%~3%（质量）；含锆玻璃或磷酸盐玻璃粉（软化点350℃）防氧化性能优于含硼玻璃。B_4C和B_2O_3，特别是B_4C，由于生成大量易流动的含硼液相对抗渣渗透性也有不利影响。添加Al 5%和BN 5%对抗渣渗透性没有明显的影响。

但是，通过研究硅粉、硼酸、SiO_2微粉以及硼酸+SiO_2微粉四种助烧剂对Al_2O_3-SiC-C材料烧结性的影响，结果表明，这些助烧剂均对材料既有助烧结作用，又有抗氧化作用，其中以加入硼酸+SiO_2微粉的复合助烧剂的助烧结和抗氧化作用效果最佳。

7.3 Al_2O_3-SiC-C砖的生产与应用

Al_2O_3-SiC-C砖生产工艺与其他含碳耐火材料的基本相似。其基质主要由SiC晶体、莫来石及玻璃质组成。由于Fe_2O_3和TiO_2等杂质的作用，使砖在高温下产生液相较多且黏度较低。因此砖面有熔出物，产品性能有所下降。为强化基质，提高砖的性能，在配料中加入莫来石细粉。加入莫来石细粉后可提高液相黏度，其加入量一般为4%~5%。

生产中二次莫来石化也是使Al_2O_3-SiC砖性能下降、尺寸超差的主要原因。产生二次莫来石化的主要原因是：高铝熟料本身产生的二次莫来石化效应；刚玉晶体与SiC氧化产生的SiO_2，抗氧化剂产生的SiO_2和结合黏土中过量的SiO_2反应产生莫来石。后者效应最明显。即在刚玉晶粒表面产生的二次莫来石化效应是引起砖体膨胀的最主要因素。为削弱二次莫来石化效应，采用①将高铝粉、SiC粉、结合黏土及抗氧化剂等共同粉磨，是其高度的均匀分散，并与高铝颗粒均匀接触，使其在烧结过程中，以液相收缩抵消二次莫来石化造成的膨胀。②降低刚玉的加入量及SiC含量。在配料中尽量控制刚玉的加入量、结合黏土和抗氧化剂的加入量，提高所加SiC的颗粒。如在配料中加入部分1.0~0.2 mm的颗粒料；烧成时保持弱氧化气氛，尽量减少SiC的氧化。③烧成过程中，到1 200℃后即产生二次莫来石化高峰期，应实现快速烧结。

某厂在宝钢鱼雷车上使用的Al_2O_3-SiC-C砖的体积密度为2.92 g/cm³，显气孔率6.0%，常温耐压强度65.3 MPa，常温抗折强度26.8 MPa，1 400℃×0.5 h下高温抗折强度15.0 MPa。该砖在宝钢深脱硫预处理比高达90%，在含Na_2CO_3和CaF_2处理剂的条件下，取得良好使用效果。

为了进一步提高Al_2O_3-SiC-C砖的性能，应控制由于膨胀缝热应力作用引起的损毁。研究在砖中添加镁粉或氧化镁，使Al_2O_3-SiC-C砖高温下生成尖晶石，具有残余膨胀性

能，热态强度增大，1 400℃下热态抗折强度达13～22 MPa，抗剥落性能和耐蚀性增强。以74 μm以下的MgO粉替代Al_2O_3粉，尖晶石量随MgO量增加而增多，以Al粉、Al-Mg粉，玻璃粉分别为防氧化剂，其残余膨胀率在0.9%至1.2%之间；若以粗晶MgO（小于1 mm）8%（质量分数）取代相应尺寸的Al_2O_3，砖残余膨胀率1.6%。耐蚀性试验表明：对脱磷剂，含Al-Mg合金及玻璃粉复合防氧化剂、MgO含量3%（质量分数）的Al_2O_3-SiC-C砖抗蚀性能较好。这种添加MgO含量10%（质量分数）的Al_2O_3-SiC-C砖抗渣性好，推广应用在铁合金厂达到超过原Al_2O_3-SiC-C砖的使用寿命。

在砖中引入β-Si_3N_4的Al_2O_3-SiC-C砖在加古川制铁所350 t鱼雷罐上试验，砖含SiC 15%（质量分数）、石墨13%（质量分数）。使用后由残砖侵蚀深度及热面脱炭层厚度判断：加入13%β-Si_3N_4的Al_2O_3-SiC-C砖使用性能较好，蚀损速度0.82 mm/次，使用寿命280炉，耐蚀性比原先提高10%。当砖厚由280 mm改为410 mm后，蚀损速度为1.10 mm/次，使用寿命300炉次。为增加鱼雷罐受铁口耐冲击性，采用组成为：SiO_2 8%、Al_2O_3 76%、SiC6%、石墨10%（质量分数）的砖，砖1 400℃下热态抗折强度为15.2 MPa，耐蚀性增加，受铁口使用寿命由200次提高到300次。

以脱硫脱磷为主的鱼雷罐用Al_2O_3-SiC-C砖，其蚀损原因大致为：工作面中的炭及碳化硅为渣中氧化物或CO供氧氧化，结构疏松劣化，渣渗入氧化物基质层，反应形成低熔点物质，热应力产生裂纹，基质溶出，颗粒溶解，在铁水及渣的冲击磨损下，Al_2O_3-SiC-C砖中颗粒脱落、砖层剥落破坏。深脱硫磷时使用CaF_2或Na_2CO_3，腐蚀加大，生成物为钠长石等低熔点物质，渗透力强，破坏性大。通过抗渣试验和热力学计算提出，在高炉的操作温度下，渣中组分不能发生脱碳作用，渣只能沿气孔及裂缝进入砖内。进入砖的渣中组分能与砖中刚玉相反应，形成钙黄长石。钙黄长石在高炉操作温度下呈固相或略高于熔点的高黏度熔体，从而阻塞气孔、裂纹，抑制了渣的进一步侵入。但因Na_2CO_3同时脱硫磷能力强，对提高铁水质量有利，故多以复合方式引入钠系处理剂，此种情况下Al_2O_3-SiC-C砖以溶解破坏为主。

日本过去进行过铁水预处理鱼雷罐使用镁碳砖及Al_2O_3-SiC-C砖的比较研究，前者蚀损深度为3～8 mm，后者16～18 mm。当使用CaO-CaF_2系或Na_2CO_3系处理剂后，大多数厂均使用Al_2O_3-SiC-C砖，认为氧化镁脆性大，热膨胀系数大，抗碱性也不太理想。对不同材质的含碳材料抗脱磷剂侵蚀和抗氧化能力进行研究，表明MgO-C砖、Al_2O_3-C砖、Al_2O_3-SiC-C砖在高氧化铁含量脱磷剂侵蚀下，耐蚀性差，MgO-C砖的侵蚀深度最大，Al_2O_3-C砖次之，Al_2O_3-SiC-C砖最小，含钠的脱磷剂的侵蚀相对小一些；抗氧化性Al_2O_3-SiC-C砖最好，Al_2O_3-C砖次之，MgO-C砖最差。结果如表8.5-20和图8.5-12所示。

随着铁水预处理转炉技术的发展，含尖晶石及碳化硅的镁炭砖引起重视，性能与Al_2O_3-SiC-C砖比较，更适应抗脱磷剂侵蚀的要求。普通钠钙玻璃含Na_2O 16%（质量分数）、CaO 11%（质量分数）、SiO_2 67%（质量分数）左右，其余为少量Al_2O_3、K_2O、MgO，如此高的碱量，玻璃池窑用AZS系列含锆砖或β-Al_2O_3砖，寿命长可达1年以上。含锆耐火材料抗碱性好，引入β-Al_2O_3、ZrO_2生产的ASC砖，能稳定ZrO_2的相变化控制其膨胀性能，在铁水预处理炉衬上，有应用的可能。因此，对铁水预处理用耐火材料的设计，不一定全使用含炭或Al_2O_3-SiC-C材料，针对不同部位，选择抗碱、抗渣、抗氧化磨蚀性耐火材料，以适应生产需要。

表8.5-20 几种脱磷剂的大致成分（质量分数） %

编号	CaO	Al_2O_3	MgO	SiO_2	Fe_2O_3	Na_2CO_3	CaF_2
1号	69.00	2:81	2.52	10.24	0.10		7.90
2号	37.41	2.25	2.01	7.83	34.96	9.12	
3号	64.77	2.25	2.01	8.52		7.96	7.60

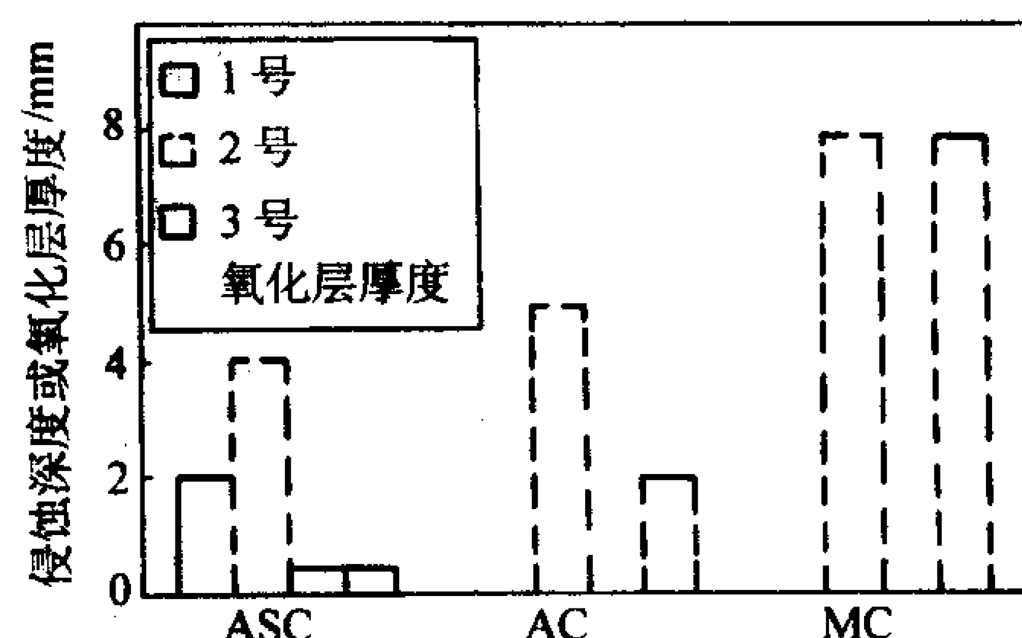


图8.5-12 不同砖种的抗侵蚀性能及抗氧化性能

8 炭砖

炭质制品是用热处理无烟煤或焦炭、石墨为主要原料，以煤焦油沥青为结合剂制成的耐火制品。其主要特点是含固定碳80%以上，无烧结性和明显烧结收缩，有机结合剂热解反应形成的碳网络，使炭素颗粒和炭素基质结合。这类制品包括以无烟煤或焦炭为主要成分的炭砖和经石墨化的人造石墨质和半石墨质炭砖。

炭质制品的耐火度高，导热性和导电性高，热稳定好，热胀系数小，高温强度高，耐磨性好，耐各种酸、碱、盐和有机溶剂的侵蚀，不易被熔渣、铁水侵蚀，但在氧化气氛中易于氧化。

炭质制品的生产过程与其他耐火制品大致相似，但生产炭质制品时必须防止碳在高温下氧化。原料的煅烧和制品的焙烧，都要在还原气氛下进行。无烟煤在使用前要先进行煅烧，以排除挥分、硫分、水分，并提高无烟煤的体积稳定性、机械强度和抗氧化性。焦炭要先经过干燥，以免因含的水分过高而引起成型困难和使制品在焙烧过程中开裂，沥青也应加热脱水处理。生产时将各种原料按规定成分混合，在加热状态下混练，通过压制成型，然后在隔绝空气的还原气氛中焙烧，除尽其中的挥发物，使其再受热时的体积稳定。焙烧后的炭质制品坯体应经刨床、铣床等机械加工，达到设计规定的几何尺寸。

生产石墨质制品时，焙烧后的炭质制品还需在2 400℃以上高温下进行石墨化处理。生产半石墨质制品时，配料中需引进石墨。

炭质制品广泛应用于冶金工业，按用途可分为高炉炭砖、电炉炭块、铝电解槽用炭块，其中以高炉炭砖用量最大。许多高炉的炉底、炉缸和炉腹是用炭砖砌筑的，高炉使用炭砖，其最大优点是高温强度大和高温体积稳定，可延长高炉寿命。炭砖还可用于铁合金电炉、生产磷和可溶性磷肥用电炉内衬以及铝电解槽内衬等。此外，还广泛用在电镀工业的酸洗槽、电镀槽、造纸工业的溶解槽，化学工业的反应槽、贮槽，石油化学工业的高压釜等。

8.1 高炉用炭砖

由于炭质材料具有高导热性、对铁水的低润湿性和低渗透性，自从20世纪50年代以来，炼铁高炉的炉底和炉缸大

量使用炭质耐火材料，有的高炉炉腰、炉腹及下炉身也使用炭质耐火材料。采用炭质耐火材料以后，高炉炉役明显延长，很少发生炉底或炉缸烧穿事故。但是随着高炉大型化和强化冶炼技术的采用，炉衬材料的工作条件越来越恶化，从而对炉衬材料提出了更高的要求。20世纪70年代后期及80年代，出现了一些高炉炭砖新品种，如经过浸渍的高密度炭砖，使用电煅无烟煤为原料的半石墨质炭砖，添加少量碳化硅的半石墨质—炭化硅炭砖，添加纯硅、碳化硅、氧化铝后生产的微孔炭砖和高温热压炭砖，以及采用振动成型工艺生产的出厂前不焙烧，砌入高炉后依靠烘炉及运行初期的热量焙烧成整体的自焙炭砖。

生产高炉炭砖多使用无烟煤作原料，其中灰分、挥发分因产地而异，灰分一般为5%，挥发分8%，预先需在竖式电炉内加热处理。其他原料还有人造石墨及特殊外加物（金属和氧化物粉）等，结合剂为经过热处理的脱水煤焦油沥青。

8.1.1　普通炭砖

普通高炉炭砖用于砌筑冶炼强度较低的容积为1 000～2 500 m³的中型高炉，以优质无烟煤（煅烧温度1 250℃左右）为主要原料，并加入一定量的冶金焦和碎石墨，挤压成形后，生坯装入焙烧炉中焙烧，温度应达到1 100℃以上，焙烧后按用户提供的图纸使用铣床及刨床进行机械加工，加工后的炭砖在制造厂进行预安装及检查相邻块间的缝隙，合格后发往用户。

冶金工业标准YB/T2804—1991规定了高炉普通炭砖的理化指标（见表8.5-21），并对其尺寸允许偏差和外形质量也作了相应的规定。

表8.5-21　高炉炭砖和炭键的理化指标
（YB 2804—91）

项目		单位	指标	
			炭块	炭键
灰分	≤	%	10	2
耐压强度	≥	MPa	30	30
气孔率	≤	%	22	28
体积密度	≥	g/cm³	1.50	—
耐碱性	≥	级	C	—
抗折强度	≥	MPa	—	8

注：1. 热导率、透气度两项做参考指标。
2. 每生产一座高炉的炭块，要为用户提供热导率（800℃、400℃、200℃）和透气度指标的数据。

表8.5-22　德国生产的高密炭砖的理化指标

指标	RUD-N	RUD-S
体积密度/g·cm⁻³	1.53	1.59
孔隙率/%	18.6	15.9
耐压强度/MPa	35	45
灰分/%	8	8
导热率/W·(m·K)⁻¹	3.5	3.83

如将普通炭砖用煤沥青浸渍一次，则普通炭砖的体积密度和机械强度可以明显提高，则称为高密度炭砖。高密度炭砖的孔隙率降低，能减少铁水或熔渣的渗透。它用于砌筑满铺炉底或砌筑非强化冶炼的高炉内衬。德国生产的普通炭砖（RUD-N）和经过浸渍及二次焙烧的高密度炭砖（RUD-S）的理化性能指标如表8.5-22所示。

8.1.2　高炉自焙炭砖

自焙炭砖是我国炼铁和碳素生产工作者经过多年的艰苦探索开发出的一种独创的炭质耐火材料。自焙炭砖系采用高温煅烧无烟煤为骨料，以煅烧无烟煤和焦炭混合粉料为细粉，使用中温煤沥青作黏结剂，在一定温度下混捏均匀，并采用高频模压振动成形制成的，具有精确外形尺寸和特定理化性能的制品。它具有耐高温、导热性好、高温强度大、抗渣铁侵蚀性强、价格低等特点。

自焙炭砖在生产使用中具有如下特点：

① 生产工艺简单，投资成本低，施工简便易行；

② 具有规则的外形，不需精密加工即可砌筑成所需的炉衬；

③ 经过烘炉和高炉生产的热量进行焙烧，可形成近于无缝的套体炉衬；

④ 在焙烧过程中（单面受热条件），煤焦油沥青挥发物产生逆向移动，在工作热端基质孔隙中生成热解碳并填充气孔，使砖体，“自行”致密；

⑤ 能够吸收炉衬升温时产生的温度应力，缓解了热应力对炉衬的破坏；

⑥ 在炉内高温渣铁等介质催化作用下产生非均质石墨化转变，提高了炉衬导热能力和抗化学侵蚀性能，使1 150℃铁水凝固等温线向炉内迁移。

由于自焙炭砖的特性和在炉内的质变，最终提高了炉衬的稳定性和耐用性，从而使自焙炭砖能在中小高炉普遍应用，并取得良好的技术经济效果。在大型高炉采用半石墨质自焙炭砖，能降低铁水熔融指数，提高热导率，提高抗碱侵蚀性能，增强抗氧化性能，改善耐冲刷磨损性能，减小残余收缩。

现行YB 2804—1991标准规定了自焙炭砖的外形尺寸、尺寸允许偏差和理化标准、表面质量。高炉用自焙炭砖按理化标准分为TKZ-1和TKZ-2两种牌号，其理化指标见表8.5-23。

表8.5-23　高炉用自焙炭砖的理化指标
（摘自YB/T2803—1991）

项目		单位	TKZ-1		TKZ-2	
			焙烧前	焙烧后(800℃)	焙烧前	焙烧后(800℃)
固定碳	≥	%	85	93	82	90
灰分	≤	%	5	6	9	10
体积密度	≥	g/cm³	1.62	1.52	1.60	1.50
显气孔率	≤	%	10	20	13	23
耐压强度	≥	MPa	31	31	16	26
焙烧收缩率(800℃)	≤	%	0.05	—	0.10	—

8.1.3　半石墨质高炉炭砖

半石墨质炭砖的主要特点是采用高温电煅烧无烟煤为原料，电煅烧的温度可达到1 500～2 000℃，使无烟煤进入半石墨化状态（电阻率比一般煅烧无烟煤下降50%以上），生产时半石墨质炭砖一般不使用冶金焦为粉料，而使用磨碎的石墨碎（石墨电极废品或加工时的切削碎屑）为粉料，这种半石墨质砖的导热性能有明显提高，而且抗碱金属盐类腐蚀能力也比普通炭砖好得多，有逐渐取代普通炭砖的趋势。半石墨质高炉炭砖用于砌筑强化冶炼高炉的炉底下部、炉缸上部。现行YB 4037—1991行业标准规定了其理化指标，见表

8.5-24，并对尺寸允许偏差和外观质量也作了规定。

表 8.5-24　半石墨质高炉炭砖的高炉理化指标
（摘自 YB/T4037—1991）

项目		单位	半石墨质高炉炭砖	连接键	
				炭键	石墨键
真密度	≥	g/cm³	1.90	1.90	2.18
体积密度	≥	g/cm³	1.50	1.50	1.55
真气孔率	≤	%	20	22	28
耐压强度	≥	MPa	30	31	27.4
抗折强度	≥	MPa	7.8	14.7	10.8
灰分	≤	%	8	6	2.0
耐碱性		—	U 或 LC	—	—
热导率（800℃）	≥	W/（m·K）	7	—	—

8.1.4　微孔炭砖

微孔炭砖不仅具有优良的常规性能，而且具有优良的使用性能，包括抗碱性、导热性、抗铁水溶蚀性、抗氧化性和抗铁水渗透性等；同时透气度低、平均孔径小于 1 μm 和孔径小于 1 μm 的孔容积百分率大于 70%。主要用于高炉炉缸和炉底部位，能够耐碱侵蚀，抗铁水渗透，可达到炼铁高炉高效、节能、长寿的目的。

微孔炭砖是以高温（1 500 ~ 2 000℃）电煅烧无烟煤为主要原料，加入适量的天然石墨、三氧化二铝、纯硅粉、碳化硅等材料，结合剂为中温沥青。添加纯硅或碳化硅可有效地缩小气孔孔径，减少铁水及熔渣的渗透，并提高炭块的热导率和抗氧化能力，添加三氧化二铝可增加炭块的抗碱金属盐类腐蚀能力和抗铁水的熔蚀。微孔炭砖的生产工艺与普通炭砖相同。表 8.5-25 列出了 YB/T 141—1998 标准所规定的微孔炭砖的理化性能，也列出了国内某厂生产的微孔炭砖的理化性能。

表 8.5-25　微孔炭砖的理化性能

项目		单位	WCB 01 - 2002	YB/T 141 - 98
体积密度	≥	g/cm³	1.58	1.54
真密度	≥	g/cm³		1.90
显气孔率	≤	%	16	18
耐压强度	≥	MPa	38	36
抗折强度	≥	MPa	9	
平均孔径	≤	μm	0.5	0.5
<1 μm 孔容积比	≥	%	75	70
导热率	≥	W/（m·K）		
	室温		7	7
	300℃		10	9
	600℃		12	10
	800℃		12	12
耐碱性			U 或 LC	U 或 LC
透气度	≤	mDa	10	14
铁水熔蚀指数	≤	%	28	30
氧化率	≤	%	10	10

8.1.5　高温模压炭砖

高温模压炭砖是美国联合碳素公司（UCAR）于 20 世纪 70 年代研制成功的产品，高温模压炭砖具有优良的高温性能；热导率高，导电性好；良好的抗碱侵蚀性能；抗热振性、热冲击性好；低渗透性，孔隙度小，气孔封闭，吸水性能极弱，炭砖尺寸小，单块炭砖的温差小等特点，主要用于炉缸、炉腹、下炉身等部位。由于高温模压工艺的限制，这种炭砖尺寸较小，大约不超过 500 mm × 250 mm × 120 mm。采用高温模压炭砖时需要独特的砌体设计及特制的黏结材料。

高温模压炭砖的生产特点是糊料模压成型的同时通电焙烧，只需 8 ~ 10 min 即可将模具内的坯料加热到 1000℃，坯料所含有的黏结剂在很短时间内直接炭化，以后取出焙烧过的毛坯，经表面加工后即为成品，从而取消了传统的长时间的焙烧工序，这种在一定压力下通电后的急剧加热不仅增加了黏结剂的结焦率，提高了体积密度和热导率，而且减少了开放性气孔，渗透率大大降低，与传统的普通大炭块相比，渗透率下降 100 倍，高温模压炭砖几乎是不渗透的材料，因此铁水和熔渣极难进入这种炭砖中。

高温模压炭砖有炭质和半石墨质，美国联合碳素公司的炭质高温模压产品代号为 NMA、半石墨质高温模模压产品代号为 NMD。NMA 炭砖以电煅烧无烟煤、石油焦或炭黑之类为原料，经分级，与沥青等黏结剂混合，并加入一定量的二氧化硅及石英（约 9% ~ 9.5%，是为提高抗碱侵蚀而加），采用通电热模加压方法成形。其特点为体积稳定性好、低渗透性、高导热性及良好的抗碱侵蚀性，适用于砌筑高炉炉底及炉缸。半石墨化 NMD 热压碳砖也是以电煅烧无烟煤为原料，并加入一定量的人造石墨碎块、少量的二氧化硅及石英，也采用通电热模加压方法成形，并经 800 ~ 1 400℃焙烧，使黏结剂炭化。它具有比 NMA 碳砖更好的耐碱侵蚀性能，更适合于砌在高炉炉腹、炉腰及炉身下部。NMA、NMD 炭砖的理化性能见表 8.5-26。

表 8.5-26　NMA、NMD 炭砖的理化性能

项目	NMA	NMD
体积密度/g·cm⁻³	1.62	1.80
耐压强度/MPa	30.5	31.1
抗折强度/MPa	8.1	10.1
灰分/%	10	9.5
渗透率/cm²·s⁻¹	0.09	0.08
洛氏硬度	93	88
热导率/W·（m·K）⁻¹		
（600℃）	18.4	45.2
（800℃）	18.8	38.1
（1 000℃）	19.3	32.2
（1 200℃）	19.7	28.5

注：灰分中包括加入的二氧化硅、石英或碳化硅等材料。

8.2　电炉用炭块

8.2.1　电炉炭块

电炉炭块具有良好的耐腐蚀性及耐热性，用于砌筑电石炉、铁合金炉、石墨化炉等高温工业炉衬。大型电石炉采用成套订制炭块的方式，同高炉炭块一样，需要精密地加工，并需在制造厂预安装后再发给用户。生产电炉炭块所用的原

料及生产工艺流程与生产高炉炭块完全一样，但大部分电炉炭块的机械加工比较简单，只需将两端切平，表面则不需加工。

电炉炭块的代号为TKD，技术条件、尺寸及允许偏差和外形，冶金工业标准YB 2805作了规定，电炉炭块的理化指标如表8.5-27所示。

表8.5-27 电炉炭块的理化指标（摘自YB/T 2805）

项目		单位	指标
灰分	≤	%	8
抗压强度	≥	MPa	30
气孔率	≤	%	25

8.2.2 电石炉用自焙炭砖

电石炉用自焙炭砖以高温处理的无烟煤为主要原料，经模压高频振动成型工艺制成，用于砌筑大、中型电石炉炉底及熔池内衬。自焙炭砖按电石炉变压器的容量分为两类：第一类适用于大于或等于1 000 kV·A电石炉。代号为TKZ-1。第二类适用于小于1 000 kV·A电石炉。代号为TKZ-2。现行国家标准GB 6153对其分类、形状尺寸、技术指标、尺寸允许偏差及表面质量作了规定，表8.5-28为电石炉用自焙碳砖的技术指标。

表8.5-28 电石炉用自焙碳砖的技术指标（摘自GB/T 6153）

项目		TKZ-1		TKZ-2	
		焙烧前	焙烧后	焙烧前	焙烧后
固定碳/%	≥	84	92	80	86
灰分/%	≤	7	8	10	13
残余收缩率(800℃),%	≤	—	0.05	—	0.1
耐压强度/MPa	≥	30.0	30.0	25.0	25.0
显气孔率/%,	≤	13	23	15	25
体积密度/g·cm⁻³	≥	1.6	1.5	1.58	1.45

8.3 铝电解用阴极炭块

铝电解用阴极炭块是以煅烧无烟煤、冶金焦、石墨等为骨料，煤沥青等为粘结剂制成的，主要用于制作铝电解槽炭质内衬，作为盛装铝电解反应所需的电解质和产生的铝液，并将电流通过镶入阴极中的钢棒导出槽外。铝电解生产要求阴极炭块耐高温、耐冲刷、耐熔盐及铝液侵蚀，有较高的电导率，一定的纯度和足够的机械强度，以保证电解槽有较长的使用寿命和有利于降低铝生产的电耗，并使铝产品的质量不受污染。

铝电解用阴极炭块分为底炭块及侧炭块两种。用于砌筑槽底的底炭块不仅是电解槽的内衬材料，也是电解槽通电时的阴极，因此除要求底炭块能耐高温及耐腐蚀外，底炭块的比电阻应可能低一些。侧炭块用于砌筑铝电解槽侧部，构成电解槽侧部内衬主体，侧部炭块不作为导体，而是作为槽子的抗侵蚀内衬材料。

8.3.1 铝电解用普通阴极炭块

普通阴极炭块是以普通煅烧无烟煤（煅烧温度1 250～1 350℃）为主要骨料，冶金焦作为粉料，中温煤沥青为粘结剂，采用挤压或振动成型，经1 100℃（制品温度）焙烧而生产的。

铝电解用普通阴极炭块的牌号分为TLK-1、TLK-2和TLK-3三种，国家现行标准GB 8743对其技术要求作了规定。铝电解用普通阴极炭块的理化指标见表8.5-29。我国普通阴极炭块的横截面为400 mm×400 mm，长度550～2 000 mm不等。阴极炭块下面开有槽（俗称燕尾槽），用于镶嵌阴极钢棒。对尺寸的偏差及外观都有严格的要求。

表8.5-29 铝电解用普通阴极炭块的理化性能指标（摘自GB 8743）

牌号	灰分 /%	电阻率 /μΩ·m	破损系数	体积密度 /g·cm⁻³	真密度 /g·cm⁻³	耐压强度 /MPa
	≤			≥		
TLK-1	8	55	1.5	1.54	1.88	30
TLK-2	10	60	1.5	1.52	1.86	30
TLK-3	12	60	1.5	1.52	1.84	30

8.3.2 铝电解用半石墨质阴极炭块

半石墨炭块根据生产工艺不同分为两种。一种是以优质高温电煅烧无烟煤（煅烧温度1 800～2 000℃），或以较多的石墨碎块甚至全部用石墨碎块为骨料，成型后的生坯制品只经过焙烧（焙烧温度不超过1 200℃），不需石墨化热处理，这种炭块称半石墨质炭块；另一种用较多的易石墨化的焦炭为骨料，生坯焙烧以后再进人石墨化炉在1 800～2 000℃的温度下进行热处理，这种炭块称半石墨（化）炭块，前者的强度、硬度较高，后者的导电性能及整体性效果较好。生产半石墨质阴极炭块以高温煤沥青、改质煤沥青配合一定比例的煤焦油或蒽油作黏结剂。

半石墨质阴极炭块具有导电性好，抗侵蚀能力强等优良性能，用于铝电解槽可以降低电耗、增加电解槽寿命，是一种优良的电解槽内衬材料。其分类和技术条件国家现行标准GB 8744—88做了规定。铝电解用半石墨底部炭块的牌号分为BSL-1、BSL-2；侧部炭块的牌号为BSL-C，其理化性能如表8.5-30和表8.5-31所示。半石墨阴极炭块的尺寸为515 mm×450 mm×3 250 mm。

表8.5-30 底部炭块的理化性能（摘自GB/T 8744）

牌号	灰分 /%	电阻率 /μΩ·m	电解膨胀率/%	耐压强度 /MPa	体积密度 /g·cm⁻³	真密度 g·cm⁻³
	≤			≥		
BSL 1	7	42	1.2	30	1.56	1.90
BSL 2	8	45	1.4	30	1.54	1.87

表8.5-31 侧部炭块的理化性能（摘自GB/T 8744－1988）

牌号	灰分 /%	耐压强度 /MPa	体积密度 /g·cm⁻³	真密度 /g·cm⁻³
	≤	≥		
BSL-C	8	30	1.54	1.90

8.4 炭质糊类制品

炭质糊类制品用于炉底找平层和炉壁膨胀缝及炭块间的粘结，其焙烧后应有较好的热导率及较小的体积收缩，施工时使用方便。热导率较高为炉底及炉缸的散热创造了有利条件，同时能容纳炭块产生的膨胀，对缓解砌体的热应力有一定的作用。

8.4.1 粗缝糊

粗缝糊是以高温电煅烧无烟煤、人造石墨、碳化硅为主

要原料，煤沥青、煤焦油、蒽油掺加添加剂的混合油为粘结剂，经过混捏而成。粗缝糊是用作炉底炭捣层，填充炭块与炭块之间及炭块与炉体之间较宽缝隙的炭素糊料，可用于砌筑铝电解槽、高炉、矿热电炉。

高炉用低温粗缝糊按理化指标分 THC1、THC2、THC3、HC4 四种牌号。现行国家标准规定了其理化指标，见表 8.5-32。

表 8.5-32　高炉用低温粗缝糊的理化指标（摘自 GB/T 8725）

项目		单位	THC1	THC2	THC3	THC4
灰分	≤	%	1.5	4.0	8.0	12.0
挥发分	≤	%	12.0	12.0	12.0	12.0
体积密度	≥	g/cm^3	1.65	1.62	1.60	1.55
耐压强度	≥	MPa	10	10	20	20
热导率	≥	W/（m·K）	14.0	10.0	6.0	2.0

8.4.2　细缝糊

生产细缝糊的原料为冶金焦粉或混合焦粉，其黏结剂为中温煤沥青与蒽油的混合物，或煤焦油与柴油的混合物。用于铝电解槽时，为提高抗电解质侵蚀能力，也可采用煅烧无烟煤为骨料。

细缝糊是砌筑炭块时用来填充较小缝隙的炭素糊料。在砌筑铝电解槽、高炉、矿热电炉时，细缝糊用于填充小于 2 mm的缝隙。在铝电解槽中用来粘结侧部炭块之间的缝隙，在电解槽焙烧启动以后，细缝糊逐渐焦化，并与炭块焦结成一个整体，构成了盛装铝液和电解质的容器。

我国细缝糊质量标准（YB 2807）为：挥发分不大于 45%，挤压缝试验不大于 1 mm。

8.4.3　碳素胶泥

碳素胶泥是用于黏结炭块之间小于 1 mm 缝隙的碳素糊料，因其所用骨料较细，黏结剂软化点较低且用量较大，常温下为胶状，故亦称炭胶。在铝电解槽主要用来黏结侧部炭块，电解槽焙烧启动以后，炭胶泥焦化，与侧部炭块形成一个整体。在高炉上用于砌筑微孔炭-碳化硅焙烧炭块、微孔模压小炭块、半石墨质焙烧炭块、微孔炭块。碳素胶泥是以高温电煅烧无烟煤、石墨、碳化硅细粉为主要原材料，树脂或煤沥青与煤焦油的混合物为粘接材料。炭胶泥的基本配比为小于 0.15 mm 的粉料 50%与 50%的低软化点黏结剂混合。炭胶泥质量指标为：灰分不大于 5%；挥发分不大于 50%；固定炭不小于 45%。

编写：顾华志（武汉科技大学）
王周福（武汉科技大学）

第6章 碳化硅质耐火材料

碳化硅（SiC）制品是指以工业SiC为原料经烧制而成的一种以SiC为主要成分的高级耐火材料。它具有常温和高温强度高、热导率大、热膨胀系数小、抗热振性好、高温耐磨性优良、抗化学侵蚀性强等一系列优异性能，已广泛地用于钢铁、有色冶金、化学、电力、陶瓷和航空航天等工业领域。随着人们对SiC质耐火材料应用研究的深入和生产水平的提高，其需求量逐年增加，应用领域不断扩大。

SiC质制品可按SiC含量、结合剂种类和加入量来分类，材料的性能很大程度上取决于材料中SiC颗粒间的结合状况，故通常按结合相种类对SiC制品进行分类。根据结合相的不同，SiC制品可分为以下几类。

① 氧化物结合SiC　以 Al_2O_3-SiO_2 系硅酸盐为结合相，包括黏土结合、莫来石结合和SiO_2 结合SiC。

② 氮化物结合SiC　结合相为 Si_3N_4、Si_2N_2O、Sialon等共价键化合物。

③ 自结合SiC　包括 β-SiC结合SiC和重结晶SiC。

④ 渗硅反应烧结SiC　由SiC和游离 Si 组成的一种SiC质工程陶瓷材料。

此外，通常将SiC含量在50%以下的耐火制品称为半SiC质制品，半SiC质制品包括熟料SiC制品、高铝SiC制品、锆英石SiC制品、莫来石SiC制品和刚玉SiC制品等。

1 氧化物结合SiC制品

氧化物结合SiC制品的结合相矿物组成主要为石英、莫来石和硅酸盐玻璃相，根据结合相物相组成上的差异，相应地将氧化物结合SiC制品分类为SiO_2 结合、莫来石和黏土结合SiC三种。这类SiC制品的生产工艺流程（图 8.6-1）可表述如下。

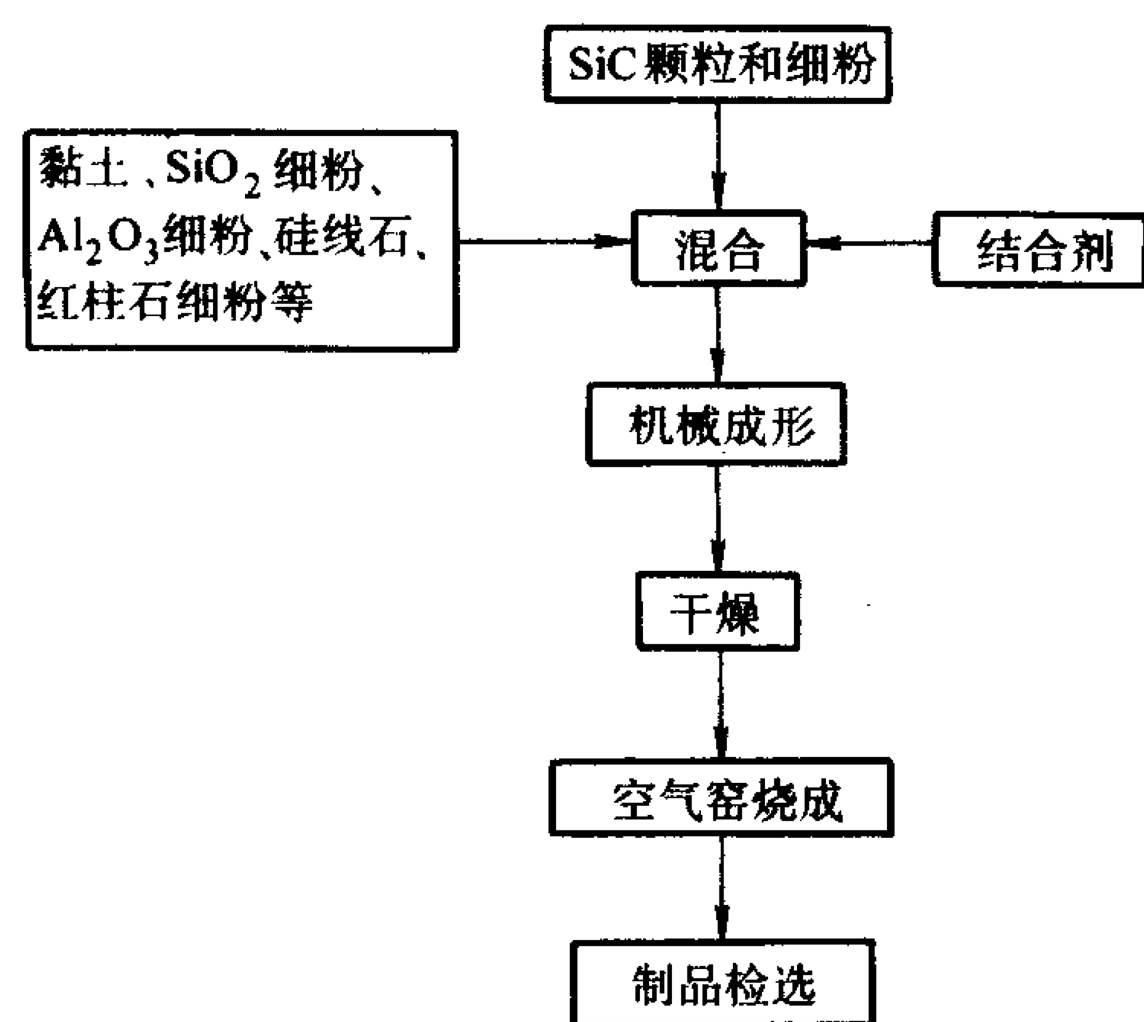


图 8.6-1　氧化物结合SiC生产工艺流程

1.1 黏土结合SiC制品

这类制品出现于20世纪40~50年代，SiC质含量一般为50%~95%。结合相原料以结合黏土为主，通常还加入硅线石、红柱石、蓝晶石等矿物细粉原料，烧成温度为1350~1450℃，可与黏土质耐火材料一同烧成。结合相原料种类和含量将影响制品的性能，随着黏土含量的增加，材料的抗氧化性提高，但导热性、荷重变形温度、抗热振性和高温强度等下降。物相分析表明，黏土结合SiC材料的结合相由石英、莫来石和硅酸盐玻璃相组成。黏土和硅酸铝质矿物原料中，均不同程度地存在着 R_2O、RO、Fe_2O_3 等杂质，它们在高温烧成过程中将进入玻璃相中，这将严重影响材料的高温性能。由于玻璃相含量较多，这类制品高温性能较差。

黏土结合SiC制品主要用作各种工业窑炉的隔焰板、陶瓷窑具（棚板、立柱、匣钵等）。国外20世纪40~50年代开始应用此类窑具，我国开发研究始于60年代。在黏土结合SiC窑具材料中，由于SiC材料所具备的优异性能遭到黏土结合相的破坏，材料高温性能差，窑具本身厚度和质量偏大，产品装填比例低，烧成能耗高，造成了SiC资源和能源的浪费，现在已基本不生产和使用这类耐火制品。

1.2 莫来石结合SiC制品

这类制品是在黏土结合SiC 基础上发展起来的一类更高级的SiC制品。结合相原料通常选用纯度较高的 Al_2O_3 和SiO_2 微粉或细粉，有时添加少量的硅线石、红柱石和蓝晶石细粉，结合相组成以莫来石来主，玻璃相含量低。莫来石结合SiC中，SiC含量一般为75%~90%，烧成温度通常为1400~1500℃。莫来石结合SiC制品使用性能明显优于黏土结合SiC，目前在陶瓷、有色冶金、机械等行业仍在使用。

1.3 SiO_2 结合 SiC 制品

SiO_2 结合SiC结合相由 α-磷石英、α-方石英和少量富硅玻璃相组成。结合相原料选用纯度较高的定形或不定形SiO_2 微粉或细粉，配料中通常还加入少量MnO_2、V_2O_5 等矿化剂，烧成温度1350~1500℃。SiO_2 结合SiC材料高温性能明显优于黏土结合SiC，高温抗折强度比莫来石结合SiC高，这类制品主要用作窑具产品。

我国国内于1987年前后开始研究SiO_2 结合SiC窑具并投入批量生产，但使用效果不甚理想。我国台湾地区的SiO_2 结合SiC产品多年来一直处于国际先进水平，生产的产品在中国内地、欧洲、日本等地大量使用，现在台湾厂商已在祖国大陆合资建厂。最近几年，国内 SiO_2 结合SiC窑具制品在生产技术上有了较大的突破，部分厂家的产品已接近台湾产品，并已有产品出口。

各种氧化物结合SiC制品性能如表8.6-1所示。氧化物结合SiC材料中，当前使用量最多、技术难度最高的是氧化物结合SiC 窑具产品，特别是较大面积的薄型棚板，其技术含量高、产品附加值大。目前，SiO_2 结合SiC制品是SiC质窑具产品中用量最多的产品。

表 8.6-1　氧化物结合SiC制品理化性能比较

项目	黏土结合SiC	黏土结合SiC	莫来石结合SiC（德国）	SiO_2 结合SiC（中国）	SiO_2 结合SiC（中国台湾）	SiO_2 结合SiC（中国台湾）	SiO_2 结合SiC（中国台湾）
体积密度/$g\cdot cm^{-3}$	2.4~2.6	约2.5		2.70~2.75	2.66	2.78	2.82
显气孔率/%	15~25	14~18	14~16	7~8	13.3	5.8	6
常温耐压强度/MPa		约100		>130	120	150	>130

续表 8.6-1

项目		黏土结合SiC	黏土结合SiC	莫来石结合SiC（德国）	SiO_2 结合SiC（中国内地）	SiO_2 结合SiC（中国台湾）	SiO_2 结合SiC（中国台湾）	SiO_2 结合SiC（中国台湾）
抗折强度/MPa	20℃	10~30	20~25	34~38	50	38	48	>42
	1200℃				55	30	55	>50(1350℃)
	1400℃	5~20	约 13	24~26			30~50	30~50
热膨胀系数(20~1000℃)/$10^{-6}K^{-1}$			4.6		<4.9	4.8	4.8	4.5~4.9
热导率（1000℃）/$W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$			11		15.7~16.9	15.7（1200℃）	16.2（1200℃）	16.8~17.4
SiC/%		50~90	>85	>70	≥90	88.0	89.8	≥90
SiO_2/%						9.5	8.9	
Al_2O_3/%						1.5	0.5	
Fe_2O_3/%						0.7	0.3	

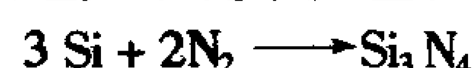
现在，我国是世界上SiO_2 结合SiC制品最大生产国，也是该产品用量最多的国家。随着人们对能源和生产成本的重视，黏土结合和低档的莫来石结合SiC制品将逐渐被淘汰，高品质的氧化物结合SiC，特别是高品质的SiO_2 结合SiC制品仍将具有很好的发展前景。

2　氮化物结合 SiC 制品

氮化物结合碳化硅制品是指以 Si_3N_4、Sialon、Si_2N_2O 和AlN等单相或复相氮化物为结合相的SiC质高级耐火材料。目前，Si_3N_4 结合、Sialon结合、Si_2N_2O 结合以及 Si_3N_4/Sialon、Si_3N_4/Si_2N_2O 等复相结合SiC制品均已获得工业应用。

1955 年，美国Carborundum公司在氧化物结合SiC基础上首先研制成功 Si_3N_4 结合 SiC 材料。20 世纪 60 年代初，国外又开发成功 Si_2N_2O 结合 SiC 材料，80 年代又开发成功Sialon / Si_3N_4 和Sialon结合 SiC耐火材料。我国开展氮化物结合SiC研究工作始于 1984 年，先后由原冶金部钢铁研究总院和洛阳耐火材料研究院首先研制成功 Si_3N_4 结合SiC制品，分别用于高炉炉身下部和风口套。1985 年，我国自主研制生产的 Si_3N_4 结合SiC砖首次应用于鞍钢 6 号高炉并获得成功。1986 年，洛阳耐火材料研究院研制的风口套砖在宝钢 1 号高炉与日本产品进行了对比试验，其综合性能优于进品产品，并开始取代进品产品。1990 年，洛阳耐火材料研究院在国内首先研制成功高炉用Sialon结合SiC制品，1992~1993 年，洛阳耐火材料研究院与山东生建八三厂合作生产了 98 t Sialon结合SiC砖，用于鞍钢 4 号高炉获得成功。至 1992 年，我国已建成了多条 Si_3N_4 结合SiC制品生产线，全国具备了年产 3300 t Si_3N_4 结合SiC制品的生产能力。经过二十多年的研究和发展，我国已成为目前世界上 Si_3N_4 结合SiC产品的主要生产国，Si_3N_4（Sialon或Si_2N_2O）结合SiC制品年生产能力估计在 2.5 万吨以上。中钢集团洛阳耐火材料研究院已建成年产 1 万吨 Si_3N_4（Sialon或 Si_2N_2O）结合 SiC 制品生产线，生产能力和规模居亚洲首位，Si_3N_4 结合 SiC 产品Sicatec75 的质量和水平居国际先进水平。

Si_3N_4、Sialon、Si_2N_2O 等共价键化合物均是性能优异的工程陶瓷材料，这些人工合成材料需在高温惰性或中性气氛条件下才能烧结良好。目前，以 Si_3N_4、Sialon和Si_2N_2O 合成原料直接作为结合相原料，制备生产氮化物结合SiC耐火材料因生产成本高而未能得到实际推广应用，氮化物结合SiC制品现在基本上都是采用反应烧结方法制备的。其工艺原理是：在一定粒度组成的工业SiC物料中，分别加入一定量的Si 粉、Si 粉和SiO_2 细粉或Si粉、Al_2O_3 细粉及加入物，经混练、成型后，在高纯 N_2 气氛中于 1400~1600℃进行烧结。在烧结过程中，将发生如下化学反应：



$$3\,Si + 2N_2 \longrightarrow Si_3N_4$$



$$3\,Si + SiO_2 + 2N_2 \longrightarrow 2Si_2N_2O \qquad Si_3N_4 + SiO_2 \longrightarrow 2Si_2N_2O$$



$$(6-Z)\,Si_3N_4 + Z\,(Al_2O_3 + AlN) \longrightarrow 3Si_{6-Z}Al_ZO_ZN_{8-Z}$$

反应生成的 Si_3N_4、Si_2N_2O 或Sialon将SiC颗粒牢固结合，赋予制品种种优良性能，其生产工艺流程如图 8.6-2 所示。

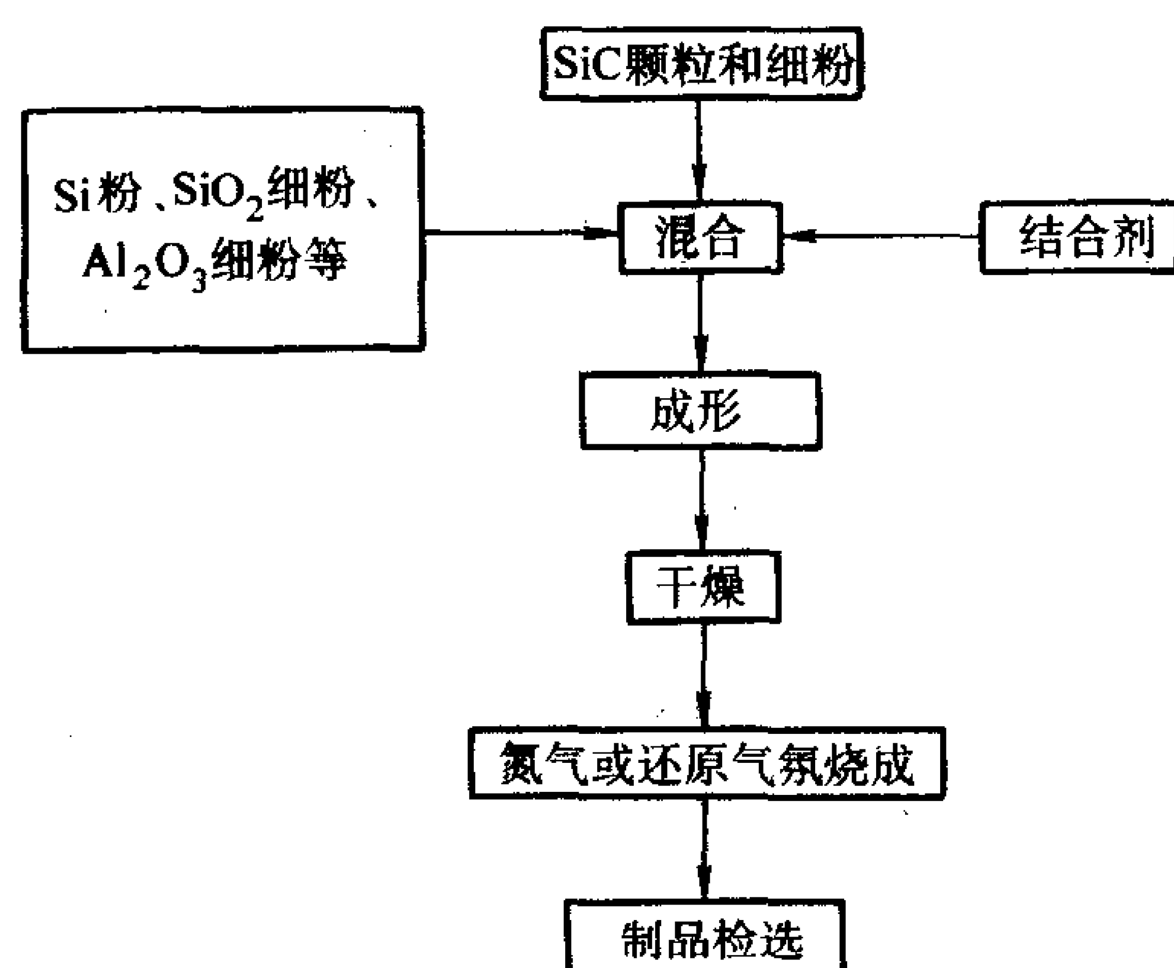


图 8.6-2　氮化物结合SiC制品反应烧结制备工艺流程

氮化物结合SiC制品秉承了氮化物和SiC材料的许多优异性能，具有高温强度高，热导率大，热膨胀系数小，抗热振性好，抗碱类侵蚀性好，抗氧化性好，抗锌铝铜铅等熔融液侵蚀能力强和高温耐磨性好等种种优良性能，在钢铁、有色冶金、陶瓷等行业获得了广泛应用。因结合相 Si_3N_4、Si_2N_2O 和Sialon状况不同，各种氮化物结合SiC材料在性能和显微结构方面存在一定差异，实际使用时可根据实际条件合理选择匹配。

Si_3N_4 结合SiC制品是当前氮化物结合SiC材料中用量最多的产品，主要用作高炉中部（炉身下部、炉腰和炉腹）内衬、铝电解槽内衬和各种工业窑炉的窑具等。Sialon结合SiC主要用作高炉炉腰或炉腹内衬。Si_2N_2O 结合SiC过去曾用作高炉内衬，但用量少，目前高炉基本上不使用 Si_2N_2O 结合SiC砖，Si_2N_2O 结合SiC主要用作陶瓷窑具。当前，Sialon结合SiC和Si_2N_2O 结合SiC用量与 Si_3N_4 结合SiC相比要少得多。从发展趋势看，今后高炉用Sialon结合 SiC砖用量将会增加，Si_2N_2O 结合SiC的窑具产品用量也将增加。

鉴于氮化物结合SiC制品用量的快速增长和生产技术的进步，我国耐火材料标准化技术委员会2004年修订通过了新的“氮化硅结合碳化硅砖”行业标准，新制订了“赛隆结合耐火制品”行业标准（YB/T 1427—2005），新标准对产品理化指标要求如表8.6-2和表8.6-3所示。

对高炉、铝电解槽内衬、窑具用以及其他工业用氮化物结合SiC材料，国内外在材料性能、生产技术和应用技术等方面进行了大量的研究，为氮化物结合SiC材料的应用和发展奠定了良好基础。

表8.6-2 氮化硅结合碳化硅砖的理化指标要求

项目		指标				
		TDG-1	TDG-2	LDG	YDG	复验时允许偏差
显气孔率/%	≤	16	18	16	18	+2
体积密度①/$g \cdot cm^{-3}$	≥	2.65	2.60	2.65	2.60	-0.05
常温耐压强度①/MPa	≥	160	150	150	150	-20
常温抗折强度/MPa	≥	45	40	40	40	-5
高温抗折强度①/MPa	≥	45	40	45	40	-5
热导率(1000℃)/$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	≥	16.0	15.5	16.0		
SiC/%	≥	72	70	72	70	
Si_3N_4/%	≥	20	20	20	20	
Fe_2O_3/%	≤	0.7	1.0	0.7	0.7	

① 为验收时规定检测项目。

注：T、L、Y分别代表炼铁、电解铝、窑具。

表8.6-3 赛隆结合碳化硅（SLT）制品理化指标要求

项目		指标	复检时允许偏差
显气孔率/%	≤	16	+1
体积密度/$g \cdot cm^{-3}$	≥	2.65	-0.03
常温耐压强度/MPa	≥	150	-15
高温抗折强度（1400℃）/MPa	≥	45	-5
抗熔碱性（930℃×3 h，纯K_2CO_3）（2次）/%（质量）		±5.0	—
SiC/%	≥	71.0	—
N/%	≥	5.5	—
Al_2O_3/%	≥	5.0	—
Fe_2O_3/%	≤	0.7	—

2.1 氮化硅结合SiC制品

Si_3N_4结合SiC制品是Si_3N_4为结合相的Si_3N_4/SiC复相耐火材料，制品的主晶相为SiC，次晶相为α-Si_3N_4和β-Si_3N_4，通常含有少量或微量的Si_2N_2O和游离Si。不同厂家的产品在物相组成上略有差异，如表8.6-4所示。在大多数Si_3N_4结合SiC产品中，结合相Si_3N_4通常以α-Si_3N_4为主。Si_3N_4晶体结构属六方晶系，一般分为两种晶相：α相和β相，均由[SiN_4]四面体构成。在结构上，β-Si_3N_4对称性较高，摩尔体积较小，在温度上是热力学稳定相。α-Si_3N_4在动力学上较易生成，高温（1400～1800℃）时，α相会发生重构型相变，不可逆地转变为β相。α-Si_3N_4呈白色或灰白色疏松羊毛状或针状体，β-Si_3N_4呈致密的颗粒状多面体或短柱状。对于Si_3N_4结合SiC制品，物相组成的差异将影响材料显微结构和性能。国内外多数Si_3N_4结合SiC制品中，基质部分通常由较多量的纤维状或针状α-Si_3N_4，少量粒状或柱状β-Si_3N_4以及SiC细颗粒组成，Si_3N_4交织成三维空间网络，将SiC颗粒紧密结合。图8.6-3为Si_3N_4结合SiC试样（取自Sicatec75）断口的SEM照片，孔隙中可见发育良好的纤维状α-Si_3N_4，局部可见粒状β-Si_3N_4，这种显微结构是当前Si_3N_4结合SiC产品中最典型的。

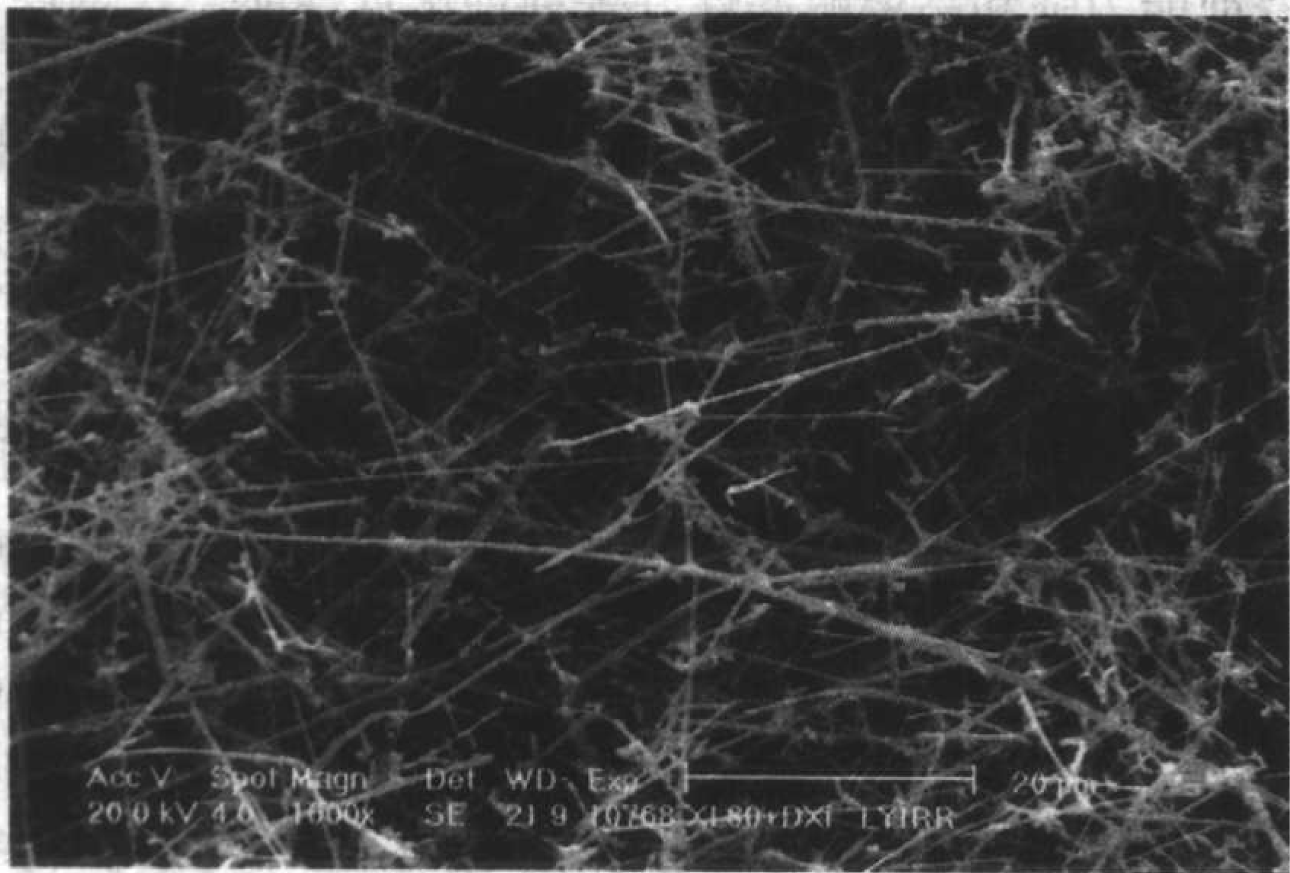
表8.6-4 国内外Si_3N_4结合SiC制品物相组成比较

产品	SiC	α-Si_3N_4	β-Si_3N_4	Si_2N_2O	Si
1	+++++	+	++	+	微量
2	+++++	++	+	—	微量
3	+++++	++	+	微量	+
4	+++++	+++	—	微量	—
5	+++++	++	+	微量	微量
6	+++++	+	+	—	微量

Si_3N_4结合SiC材料高温机械力学性能优异，抗蠕变性能优异，在荷重0.2 MPa条件下，荷重软化开始点大于1800℃，表8.6-5为材料高温压蠕变试验结果。

表8.6-5 Si_3N_4结合SiC制品高温压蠕变试验结果

试样	试验条件	蠕变率/%
Si_3N_4结合SiC砖1	1550℃，荷重0.5 MPa，100 h	0.1
Si_3N_4结合SiC砖2	1550℃，荷重0.3 MPa，100 h	0.1



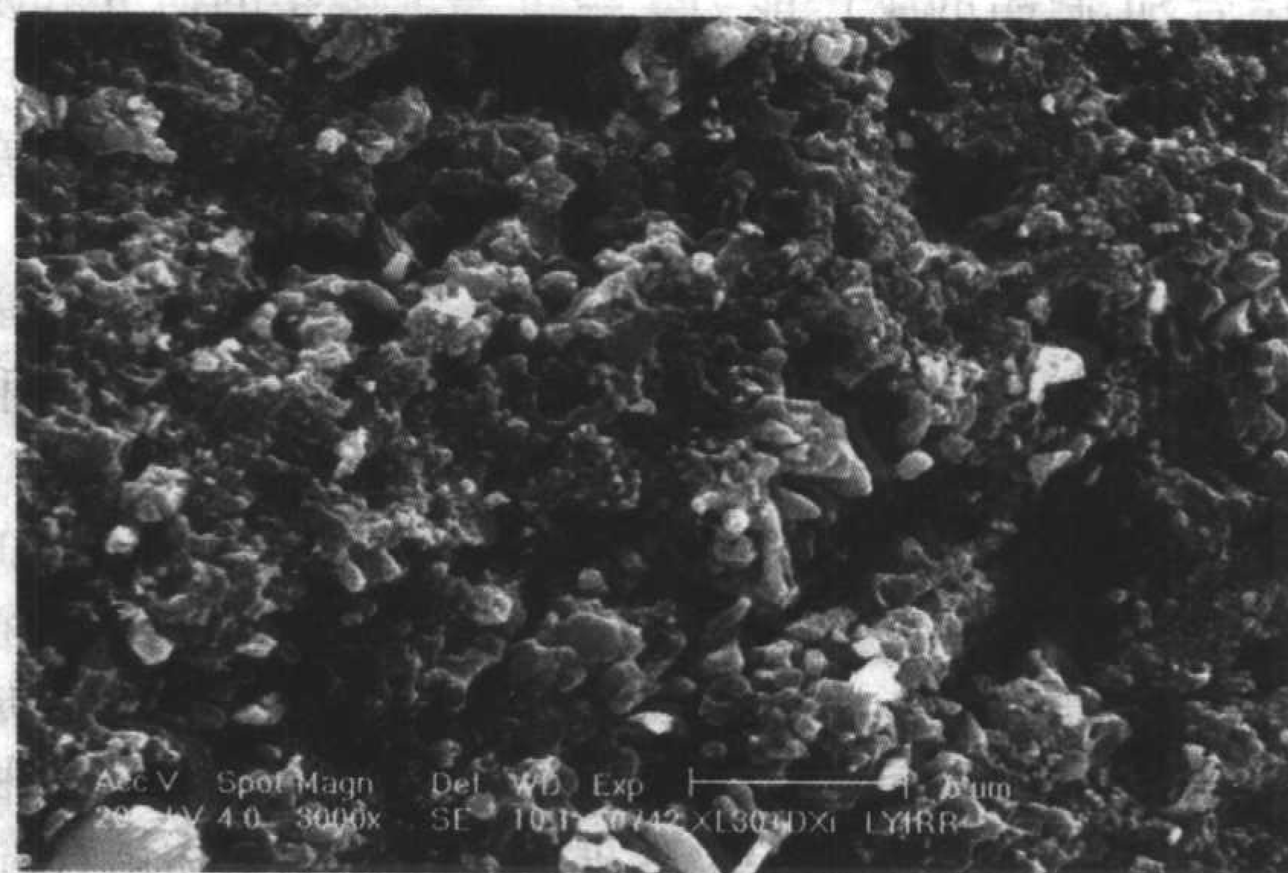


图8.6-3 Si_3N_4结合SiC材料断口显微结构

图8.6-4表示Si_3N_4结合SiC材料抗折强度随温度变化的关系。制品的抗折强度通常随温度升高而提高，至800℃达到峰值并一直维持到1400℃，而后随温度升高急剧下降，但1600℃时仍有约30 MPa。目前，国内外多数产品的1400℃抗折强度高于其常温抗折，有研究者认为，导致这种结果的原因为：①高温氧化钝化了裂纹尖端，降低了气孔率；②高温下应力消除和微裂纹愈合。

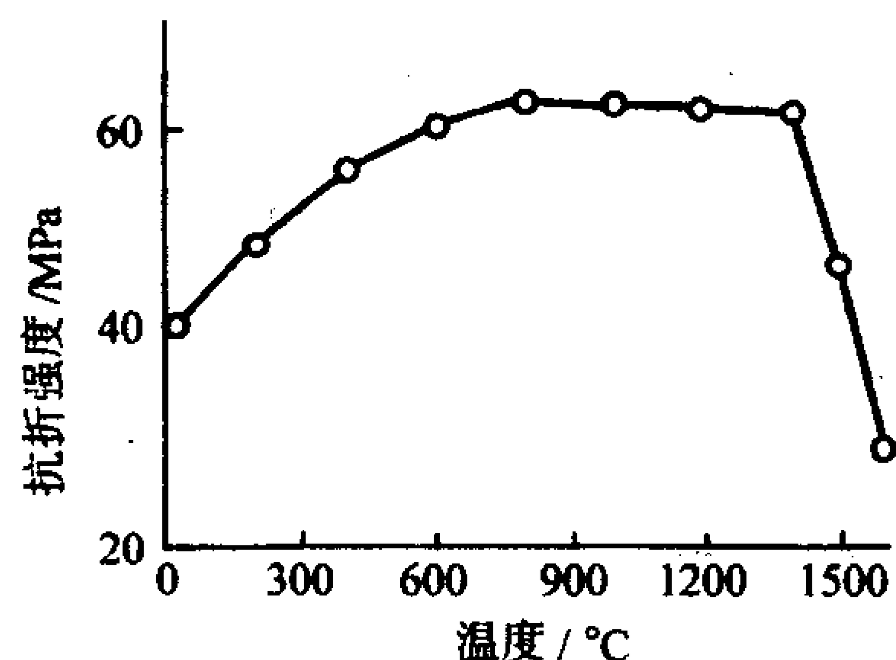


图8.6-4 Si_3N_4结合SiC材料抗折强度与温度的关系

Si_3N_4结合SiC材料热导率较高，如图8.6-5所示。随着温度的升高，热导率逐渐降低，高温时仍有较高的热导率。Si_3N_4结合SiC材料的热膨胀系数较小，如图8.6-6所示。

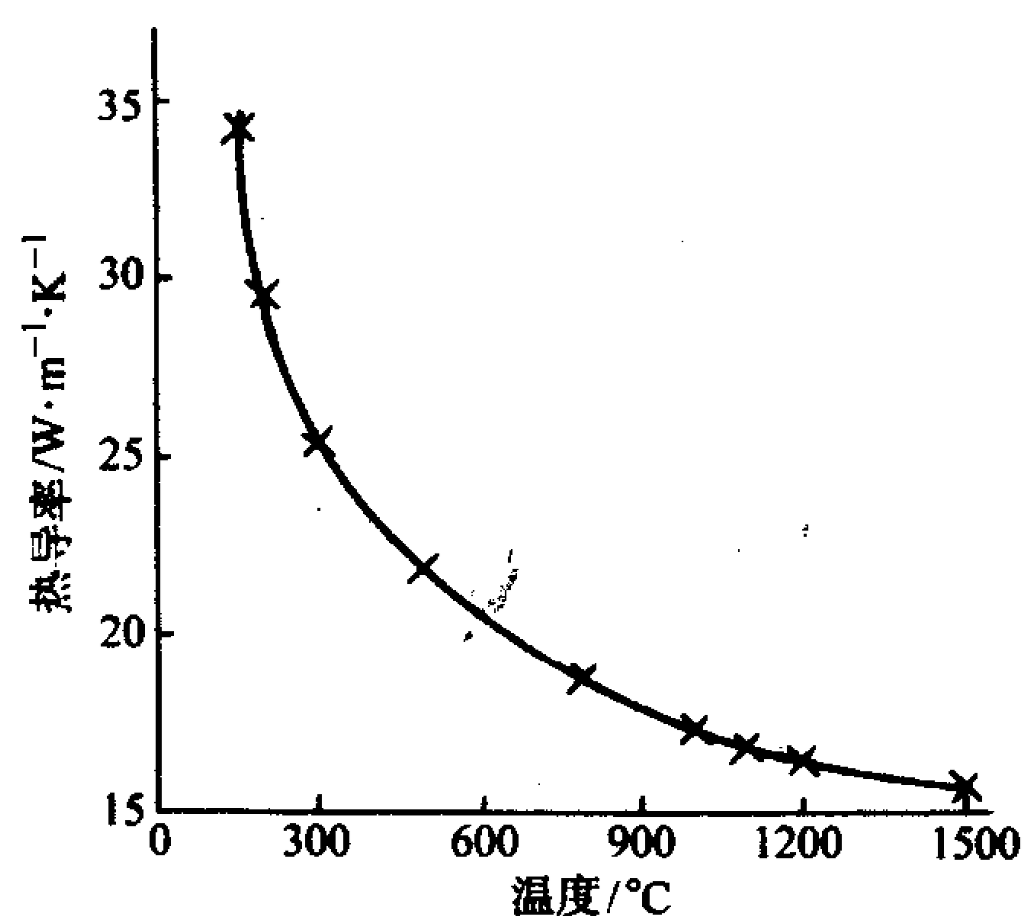


图8.6-5 Si_3N_4结合SiC材料热导率随温度的变化

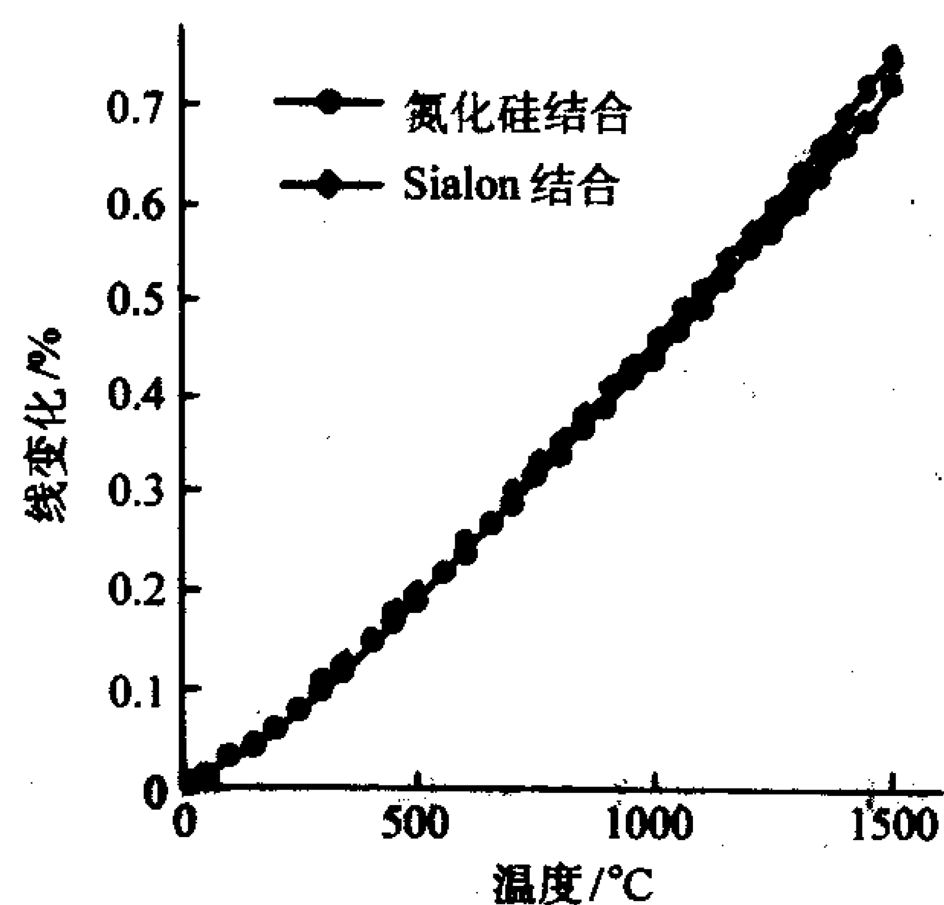


图8.6-6 Si_3N_4、Sialon结合SiC材料线变化随温度的变化

Si_3N_4结合SiC制品具有优良的抗碱侵蚀性能。表8.6-6、表8.6-7和表8.6-8为试样抗碱侵蚀试验结果。表8.6-6采用的试验方法为：将125 mm×25 mm×25 mm条形试样置入坩埚中，用无水K_2CO_3和焦炭粉（质量比1:1）掩埋，在1300℃煅烧10 h。表8.6-7的试验方法为：在坩埚中将125 mm×25 mm×25 mm条形试样用无水K_2CO_3和焦炭粉（质量比1:4）掩埋，于1300℃煅烧5 h，反复进行5次。表8.6-8为依据GB/T 14983—1994方法对Si_3N_4结合SiC产品抗碱侵蚀的检验结果，试验的侵蚀时间为3 h。Si_3N_4结合SiC材料在不同的碱蒸气侵蚀条件下，均表现出优良的抗侵蚀能力。

表8.6-6 试样抗碱侵蚀试验结果

试样	常温抗折强度/MPa		碱蚀后试样外观
	试验前	试验后	
Si_3N_4结合SiC砖	55.1	43.1	外形完好，无膨胀，无裂纹
高炉高铝砖	6.86	0	严重膨胀，局部崩散碎裂

表8.6-7 试样抗碱侵蚀试验结果

试样	质量变化率/%	线变化率/%	常温抗折强度/MPa		抗折强度变化率/%	碱蚀后外观
			碱蚀前	碱蚀后		
Si_3N_4结合SiC	+2.43	+0.11	49.4	53.3	+8.2	外形完好，无裂纹，无剥落，断口变质层深约1~2 mm
Sialon结合SiC	+1.44	-0.22	52.7	56.7	+7.6	外形完好，无裂纹，无剥落，断口变质层深约1~2 mm

表8.6-8 Si_3N_4结合SiC材料抗碱侵蚀实验结果

试样	质量变化率/%	线变化率/%	碱蚀前耐压强度/MPa	耐压强度变化率/%	碱蚀后外观
Si_3N_4结合SiC	+3.2	+1.6	235	-26.8	试样表面无缺损，表面侵蚀深度约2 mm

Si_3N_4结合SiC制品具有较好的抗氧化性能。研究表明，Si_3N_4结合SiC材料在空气、水蒸气以及不同CO/CO_2比的混合气相中，其高温氧化过程基本上遵循抛物线型氧化规律，前期为化学反应控速阶段，后期为扩散控速阶段。材料在高温氧化性气氛中使用时，表面将形成致密的SiO_2保护层，有利于防止进一步氧化蚀损，表现为保护性氧化。

表8.6-9为试样空气中1100℃×100 h抗氧化试验结果，试样氧化后，质量变化小，强度变化不大，表现出优良的抗氧化性。图8.6-7为50 mm×25 mm×25 mm条形试样在空气中1350℃分别保温20 h、40 h和60 h氧化试验结果，随着氧化时间的增加，氧化增重趋于缓慢，体现出保护性氧化特征。图8.6-8为33 mm×30 mm×30 mm试样在空气中950℃保温0~100 h的氧化试验结果，氧化增重与时间呈近似抛物线型变化关系，最终氧化增重较小。

表8.6-9 Si_3N_4结合SiC材料1100℃×100 h空气氧化试验结果

试样	质量变化/$mg·cm^{-2}$	常温抗折强度/MPa		抗折强度变化率/%
		氧化前	氧化后	
125 mm×25 mm×25 mm	7.8	49.4	47.0	-4.9

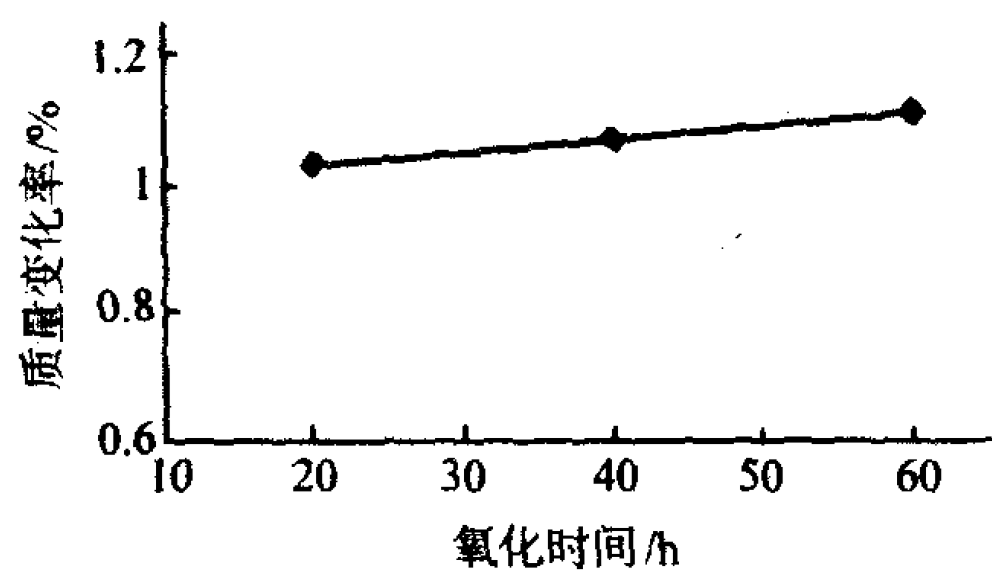


图 8.6-7 Si_3N_4 结合SiC试样氧化增重随时间的变化

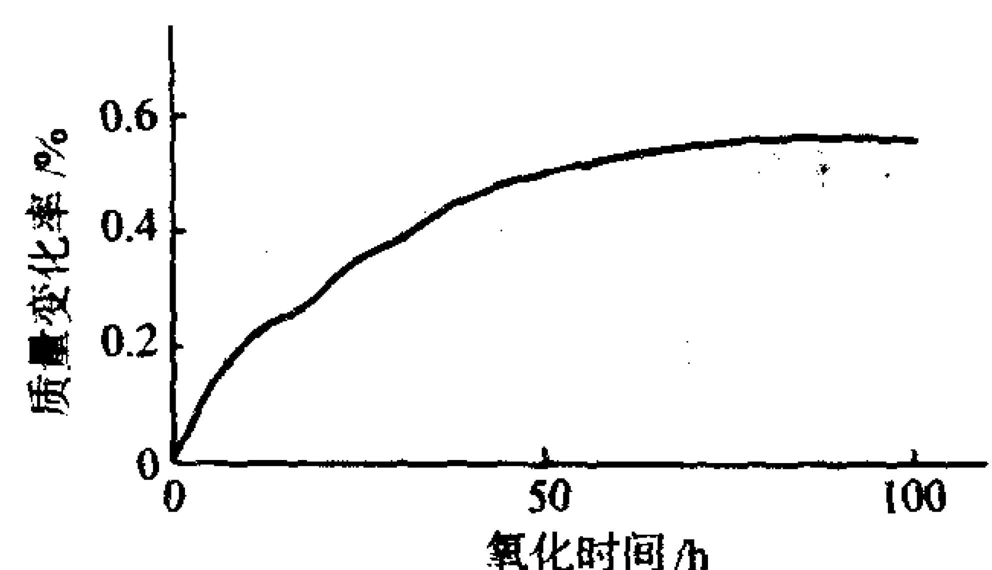


图 8.6-8 试样 950℃空气中氧化增重随时间的变化

研究表明，Si_3N_4 结合SiC制品抗CO侵蚀能力优异。表 8.6-10 为不同厂家产品抗CO侵蚀对比试验结果，实验条件为：500℃×200 h，通入 CO（纯度大于95%）气体，流量为 0.5 L/min。

表 8.6-10 Si_3N_4 结合SiC材料抗CO侵蚀实验结果

试样	质量变化率/%	线变化率/%	常温抗折强度/MPa		抗折强度变化率/%
			侵蚀前	侵蚀后	
A厂	+0.08	+0.08	41.4	44.7	+7.9
B厂	+0.07	+0.30	49.1	40.9	-16.7
C厂	+0.05	+0.03	63.0	42.7	-32.2
D厂	0.0	+0.05	53.2	56.1	+5.5

Si_3N_4 结合 SiC 制品抗热振性能优良。采用 YB/T 376.1—1995标准检验 Si_3N_4 结合SiC砖的抗热振性能，合格的制品抗热振能力一般大于 25 次，实验结束后，一般仅在试样（标型砖）水冷端面出现网络状裂纹，而高炉铝砖仅 3～5 次即崩裂。因实际产品的尺寸和大小多种多样，抗热振性检验通常采用如下的水冷热振方法：将 30 mm×30 mm×30 mm 试样迅速置入 1200℃的电炉中，保温 30 min后立即投入水槽中冷却5 min,取出后现空冷 15 min，反复进行，观察试样裂纹出现和剥落情况。对于 Si_3N_4 结合 SiC 合格制品，经 25 次热振循环后，试样出现裂纹，但一般不会出现剥落。表 8.6-11 为不同产地的 Si_3N_4 结合SiC产品强制风冷热振试验结果，试验方法为：将 125 mm×25 mm×25 mm 试样迅速置入 1350℃电炉中，保温 15 min，迅速取出强制风冷至室温，反复 5 次。试样经较为苛刻的热振后，其抗折强度保持率在 65%以上，表现出其他常规耐火材料无法比拟的抗热振性能。

表 8.6-11 Si_3N_4 结合SiC砖强制风冷热振实验结果比较

试样	常温抗折强度/MPa		抗折强度变化率/%
	试验前	试验后	
1（中国）	39.7	32.3	81.3
2（中国）	61.3	43.8	71.5
3（日本产品）	50.0	35.7	71.4
4（德国）			72.0

Si_3N_4 结合SiC具有优良的抗渣侵蚀性能。在这方面的研究中，材料抗高炉渣侵蚀的研究较多。表 8.6-12 为试样抗高钛高炉渣的侵蚀试验结果。试验方法为：将 125 mm×25 mm×256 mm 条形试样置入坩埚中，用高钛高炉渣粉掩埋，在电炉中于 1450℃保温 5 h。试验结束，高炉高铝砖已完全熔入渣液中，而 Si_3N_4 结合SiC砖外形完好，侵蚀不明显，抗渣侵蚀能力明显优于前者。

表 8.6-12 Si_3N_4 结合SiC材料抗渣侵蚀实验结果

试样	质量变化率%	常温抗折强度/MPa		抗折强度变化率/%
		试验前	试验后	
Si_3N_4 结合 SiC	-3.7	44.3	34	-23.2

表 8.6-13 为 Si_3N_4 结合SiC砖采用 GB/T 8931—1988 标准方法的回转抗渣侵蚀实验结果，Si_3N_4 结合SiC砖（Sicatec75 标型砖）表现出优良的抗高炉渣侵蚀性能。

表 8.6-13 Si_3N_4 结合SiC砖回转抗渣试验结果

试样	试验条件	试验结果
Si_3N_4 结合 SiC 砖	1500℃×10 h	平均侵蚀深度为 4.0 mm。检验后，沿砖长度方向垂直于渣蚀面切开，渣附着层厚约1 mm，无明显反应层

Si_3N_4、Si_2N_2O 和Sialon结合SiC均具有优良的抗冰晶石侵蚀性能，其中Si_3N_4 结合SiC抗侵蚀能力最好。Si_3N_4 结合SiC抗电解质渗透性也明显优于Si_2N_2O 和Sialon结合SiC材料。对于 Si_3N_4 结合SiC材料，通常显气孔率越低，材料抗冰晶石侵蚀性能越好。

Si_3N_4 结合SiC材料抗ZnO侵蚀能力优良。表 8.6-14 为试样抗ZnO侵蚀试验结果。试验方法为：将 125 mm×25 mm×25 mm条形试样在水蒸气气氛中 1200℃×100 h 预先氧化处理。将高炉灰（Fe_2O_3 85.36%，SiO_2 6.59%，Al_2O_3 3.70%，CaO 2.02%，MgO 0.71%，ZnO 0.65%，MnO 0.33%，SO_3 0.46%，P_2O_5 0.18%）与工业ZnO细粉调配成ZnO浓度分别为 10%、15%和 20%的炉灰。将氧化处理后的试样置于匣钵中，分别用不同ZnO浓度的高炉灰掩埋，再用同样ZnO浓度的石墨粉覆盖，匣钵用盖板和火泥密封，在电炉中 1500℃煅烧 20 h，试样经水洗、干燥后，测试其质量和强度。试样侵蚀后，外形尺寸几乎没有变化，质量变化很小，强度有少量增加，表现出优良的抗ZnO侵蚀性能。

表 8.6-14 Si_3N_4 结合SiC砖抗ZnO侵蚀试验结果

ZnO浓度/%	质量变化率/%	常温耐压强度变化率/%	常温抗折强度变化率/%
10	+0.12	+7.38	+8.65
15	-0.14	+6.54	+7.46
20	+0.02	+5.59	+6.97

目前，我国 Si_3N_4 结合SiC制品生产技术已很成熟，国内外 Si_3N_4 结合SiC产品技术理化性能指标已无甚差异，如表 8.6-15 所示。

表 8.6-15 国内外 Si_3N_4、Sialon结合SiC制品理化性能比较

项目 \ 制品		Si_3N_4 结合SiC（中国）	Si_3N_4 结合SiC（日本）	Si_3N_4 结合SiC（日本）	Si_3N_4 结合SiC（美国）	Sialon结合SiC（中国）	Sialon结合SiC（法国）	Sialon结合SiC（美国）	精细Si_3N_4结合SiC
体积密度/$g \cdot cm^{-3}$		2.73	2.66	2.78	2.65	2.72	2.70	2.70	2.80
显气孔率/%		13.3	14.8	12.5	14.3	14	14.5	14	≤11
常温耐压强度/MPa		229	193	210	161	220	203	213	580
抗折强度/MPa	常温	57.2	50	53.9	43	52.7	45	47	160
	1400℃	65.2	48.5	55.9	54（1350℃）	56.7	53	48（1350℃）	180（1200℃）
热膨胀系数（20~1000℃）/$10^{-6} K^{-1}$		4.6	4.6	4.1	4.7	4.7	4.6	5.1	4.4（20~1400℃）
热导率/$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	800℃	19.9	19.7			19.5	16.4	20	
	1000℃	18.4		16.7	16.3	18.2	15.2	17（1200℃）	
化学成分/%	SiC	75.04	75.5	74.9	75.6	73.54	73.34		66~80
	Si_3N_4	22.18	19.8	22.5	20.6				20~30
	N					6.52	5.72		
	Al_2O_3	0.37					13.31		
	SiO_2		2.9						
	Fe_2O_3	0.27			0.50	0.32	0.28		

表 8.6-15 中所列精细 Si_3N_4 结合SiC产品可以为是一种结构陶瓷材料；通常采用高纯度的SiC和Si粉为原料，注浆成形为多孔坯体，再氮化反应烧结而成。主要用于制作中空辊棒、横梁等窑具产品，特别适合 1450℃以下、高载荷条件下使用，其性价比优于重结晶SiC产品，但目前用量不大。

美国、日本和欧洲的研究认为：高炉耐火材料侵蚀的原因有碱侵蚀（占 40%）；CO、Zn、SiO的氧化（占 20%）；磨损（占 10%）；导热性差（占 10%）；热振（占 10%）；渣侵蚀（占 5%）。对于上述诸多侵蚀因素，Si_3N_4 结合SiC材料具有优良的抗侵蚀能力，是高炉内衬的理想用材。国外在 20 世纪 70 年代开始在高炉上使用SiC砖，70 年代末至 80 年代初期，主要使用 β-SiC结合SiC砖。80 年代后期，除日本外，β-SiC结合 SiC 砖用量逐年减少，仅占 20%，Si_3N_4 结合、Sialon/ Si_3N_4 结合SiC砖用量逐年增加。据统计，1982~1990 年全世界高炉每年需SiC砖约 1 万吨，其中 85%为 Si_3N_4 结合SiC砖。现在，国内外大型高炉已普遍使用了 Si_3N_4 结合SiC制品，高炉一代寿命已延长到 10 年或 15 年以上，Si_3N_4 结合SiC材料已成为当今大型高炉首选的高级内衬材料。最近几年，我国钢铁业发展很快，新建大型高炉和高炉大修扩容引人注目，这些新修建的高炉内衬或冷却壁镶砖都使用了 Si_3N_4 结合SiC砖，今后相当长时间内，高炉用SiC砖仍将以 Si_3N_4 结合SiC制品为主。

Si_3N_4 结合SiC制品是新一代铝电解槽内衬用高性能耐火材料，已成为目前铝电解槽更新换代的首选材料。国外 20 世纪 80 年代中期开始在铝电解槽内衬应用SiC制品，电解槽寿命有了明显提高，取得了显著的经济效益，目前应用很普遍。我国最近几年，电解铝产量增长很快，Si_3N_4 结合 SiC材料已逐渐被众多铝业公司认可，其用量增加很快，已成为国内铝电解槽的首选材料。铝电解槽内衬使用 Si_3N_4 结合SiC制品主要具有以下优点：①降低槽水平电流，增加侧部散热，降低槽温，提高电流效率，降低直流电耗，起节能降耗作用；②延长了电解槽使用寿命。Si_3N_4 结合碳化硅砖具有良好的导热性、抗冰晶石侵蚀性、抗氧化性及耐冲刷性好，使用时能在工作面上形成较厚稳定的保护性炉帮，从而有效地延长了电解槽使用寿命。表 8.6-16 为国内某铝厂的统计结果，Si_3N_4 结合SiC材料比普通碳块有明显的优势。据统计，国内外铝电解槽年需 Si_3N_4 结合SiC制品约2.5 万~3 万吨，铝电解槽用 Si_3N_4 结合 SiC 制品有着广阔的市场前景。

表 8.6-16 Si_3N_4 结合SiC砖（Sicatec75）和碳块主要技术经济指标比较

槽型	侧部材料	原铝电流效率/%	原铝直流电耗/$kW \cdot h \cdot t^{-1}$	槽温/℃	炉底电压降/mV	炉帮厚度/cm	原铝质量分数/%
186KA	普通碳块	92~94	13600	945~955	420~450	3~10	0.04~0.05
	SiC 砖	94~95	13500	950~955	390~410	8~17	0.04~0.05
160KA	普通碳块	92~93	13500~13600	945~955	420~460	6~12	0.04~0.05
	SiC砖	93~94	13450~13500	945~955	390~420	15~22	0.04~0.05

2.2 赛隆结合碳化硅制品

赛隆（Sialon）是由Si、Al、O、N等元素组成的化合物总称，包括 β-Sialon、α-Sialon、o-Sialon、含有Si、O 元素的AlN多型体等。在耐火材料中，β-Sialon和 o-Sialon已获得工业应用，Sialon结合 SiC 制品现通常指 β-Sialon结合 SiC 材料。β-Sialon是 β-Si_3N_4 中 Si—N 键被 Al—O 键部分取代而成的固溶体。图 8.6-9 是 Si—Al—O—N 在 1700℃四元特征相图，相图中，β-Sialon组成由 Si_3N_4 为起点向 4/3AlN·Al_2O_3 方向延伸，组成在相当大范围内变化，其化学式为 $Si_{6-Z}Al_ZO_ZN_{8-Z}$，$Z=0\sim4.2$。O-Sialon是 Si_2N_2O 的固溶体，其形成机理与 β-Sialon相同，也是由 Al—O 键取代 Si—N 键而形成，组成由 Si_2N_2O 为起点向 4/3AlN·Al_2O_3 方向延伸，组成在较小范围内变化，其化学式为 $Si_{2-x}Al_xO_xN_{2-x}$，$x=0\sim0.2$。β-Sialon晶体晶格常数比 β-Si_3N_4 大，晶体呈柱状，一般比 β-Si_3N_4 粗大。β-Sialon具有 Si_3N_4 基陶瓷材料的优异性能，硬度大、力学性能

优异、耐腐蚀、抗热振，热胀系数比 β-Si_3N_4 稍低，为（2~3）×$10^{-6}K^{-1}$，热导率比 β-Si_3N_4 低，β-Sialon强度一般随 Z 值的增大而降低，抗热振性亦随 Z 值的增大而降低。与 Si_3N_4 相比，β-Sialon的抗氧性更好，对于Al、Fe、Zn等熔融液和碱的作用抗侵蚀能力更强。

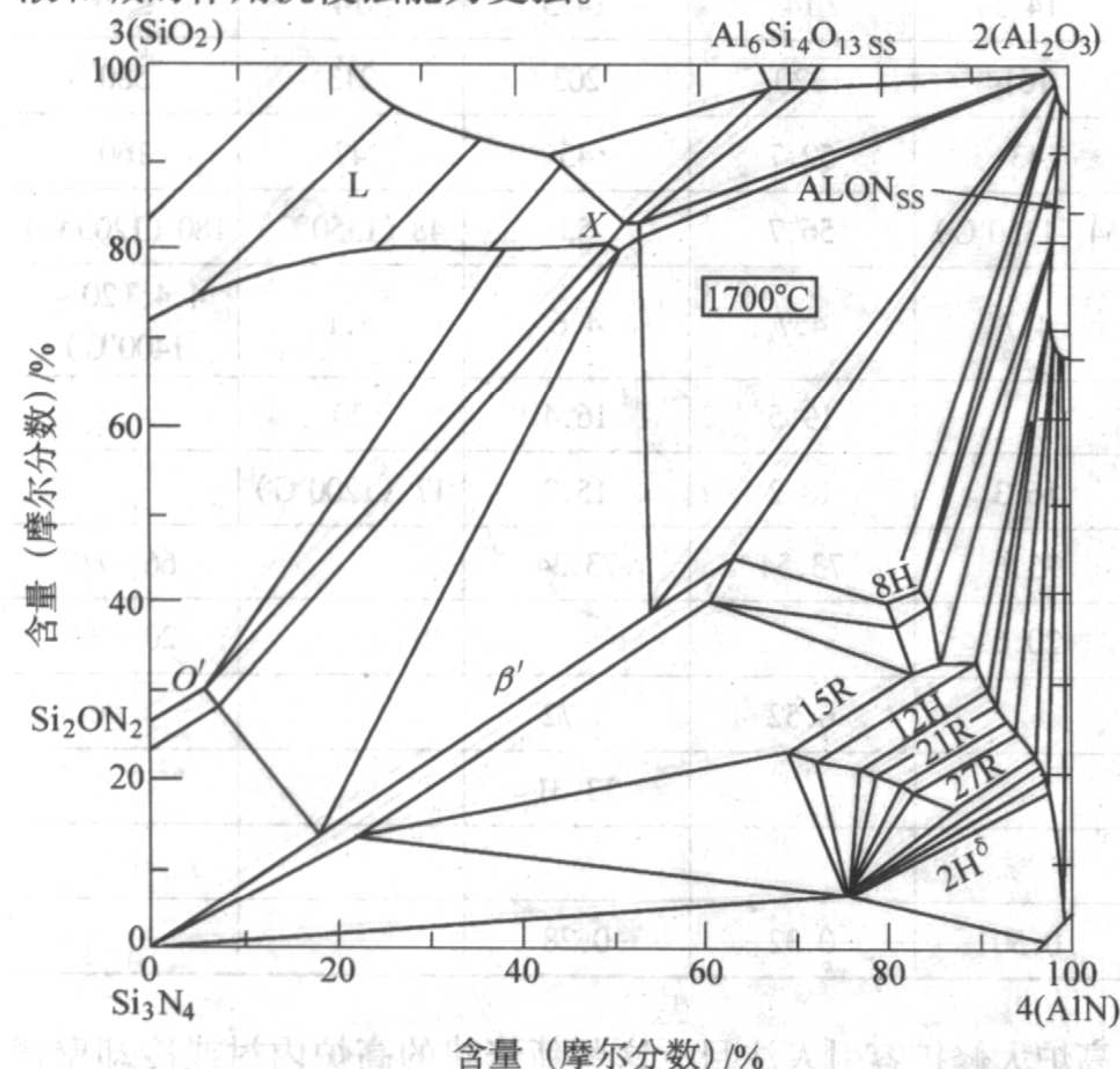


图 8.6-9　Si-Al-O-N 在 1700℃的特征相图

Sialon结合SiC制品也是主要采用反应烧结方法制备，其氮化烧成温度通常比 Si_3N_4 结合SiC高，生产成本略高于 Si_3N_4 结合SiC产品。现在，Sialon结合SiC已在许多高炉炉腰和炉腹部位获得使用，被认为是高炉用SiC砖的第二代产品。至今，国内外对高炉用Sialon结合SiC材料进行了大量研究，洛阳耐火材料在国内最早开发成功Sialon结合SiC制品，并对其使用性能进行了系统深入的研究。

Sialon结合SiC材料的主晶相为SiC，次晶相为 β-Sialon，有的产品可发现少量残余 Al_2O_3 和 15R 相。在显微结构上，Sialon结合SiC与 Si_3N_4 结合SiC存在较大差异，图 8.6-10 为Sialon结合SiC材料（取自洛阳耐火材料研究院产品）断口显微结构的典型照片，结合相 β-Sialon主要呈条柱状或短柱状，柱状 β-Sialon形成网络将SiC颗粒紧密结合。Si_3N_4 结合SiC材料中，Si_3N_4 主要为纤维状晶体，这些晶体比表面积大，表面活性高，在氧化性气氛中抗氧化性将不如柱状晶体稳定。Sialon和 Si_3N_4 结合SiC材料显微结构的不同决定了两者在性能上存在差异。

Sialon结合SiC制品理化性能如表 8.6-15 所示，国内外产品理化技术指标已无甚差异。与 Si_3N_4 结合SiC制品相比，两者物理性能相似，仅从常规的物理指标几乎不能分开这两种材料。在化学成分上，Sialon结合SiC中含有较多的 Al_2O_3，而 Si_3N_4 结合SiC制品中，Al_2O_3 含量很低。

对于高炉用 SiC 制品，SiC 含量一般为 70%~80%，在 SiC 相同或相近的情况下，Sialon 结合 SiC 的热胀系数较 Si_3N_4 结合SiC略高（图 8.6-6），热导率略小。

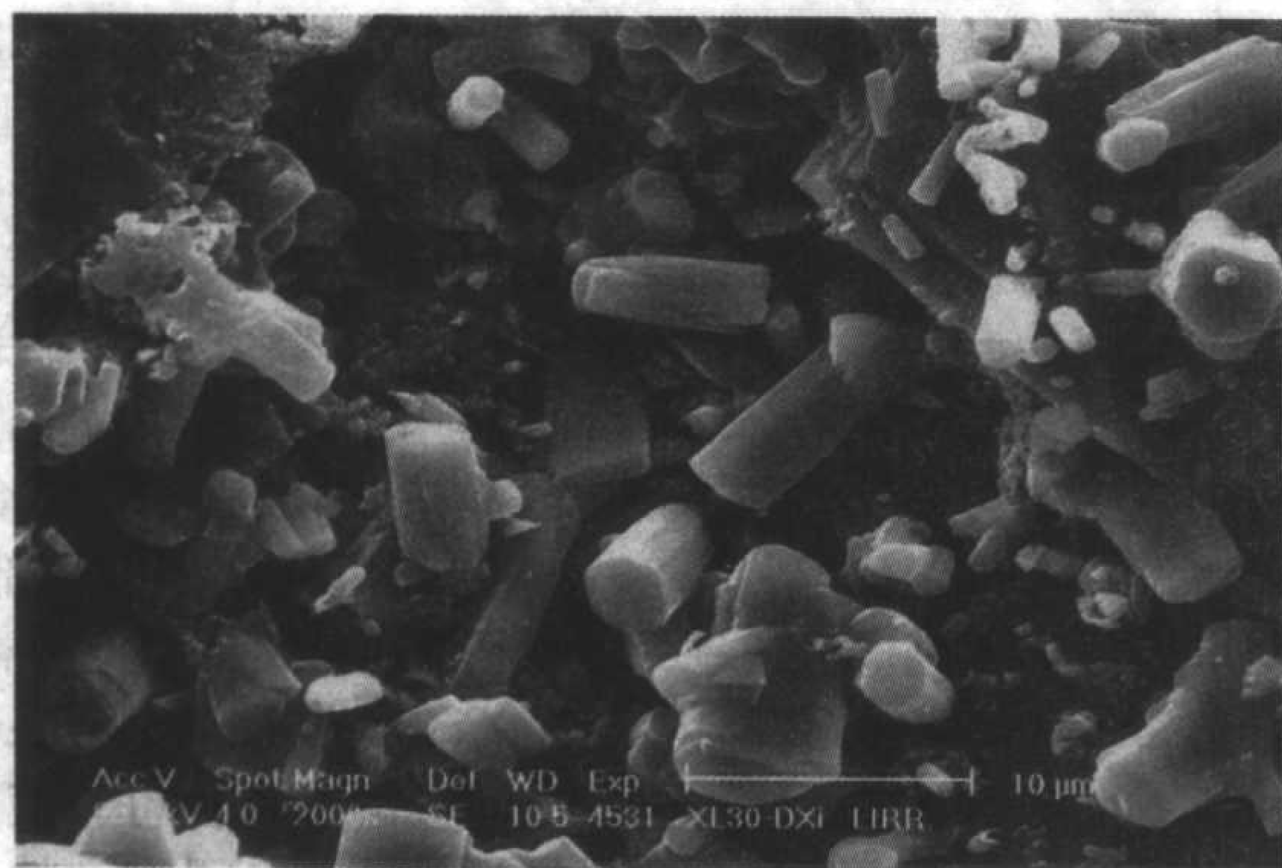
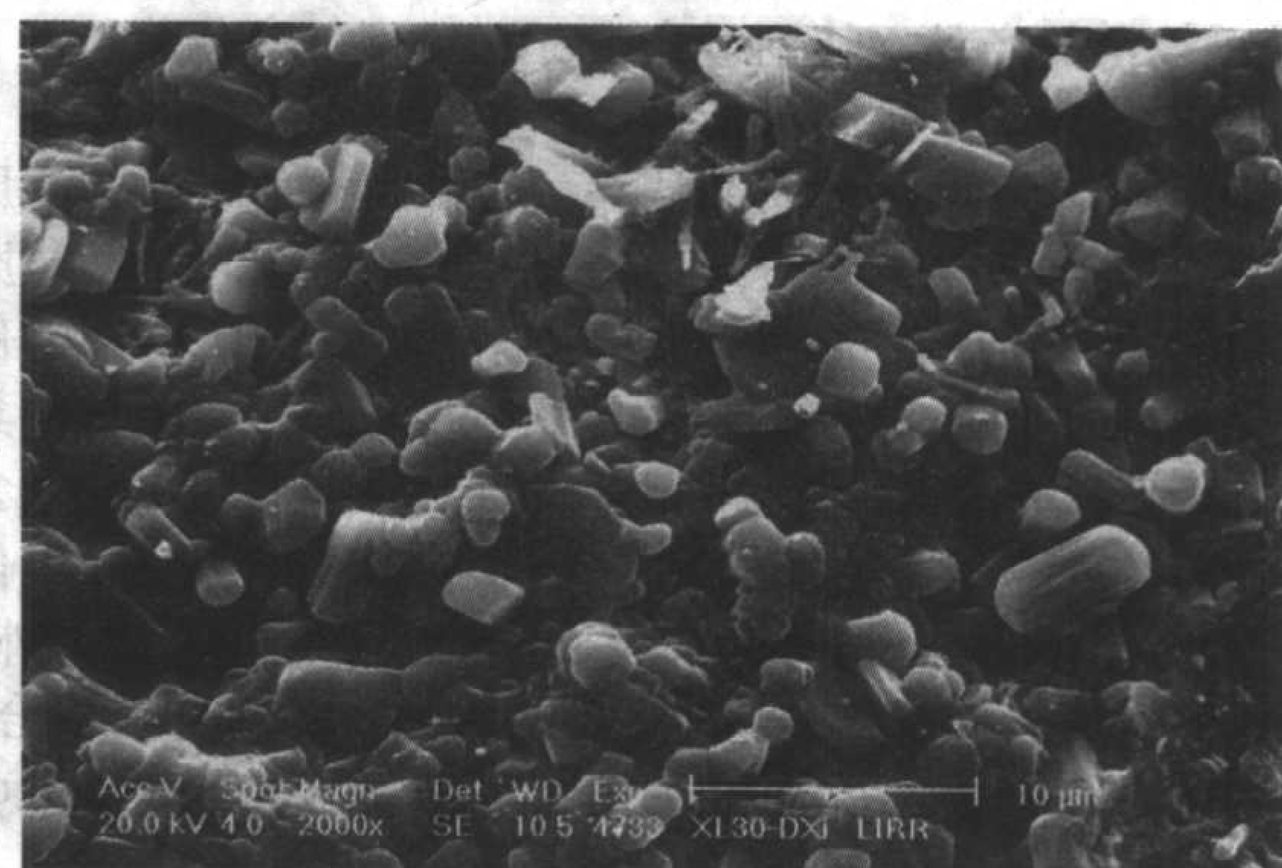



图 8.6-10　Sialon结合SiC材料断口显微结构SEM照片

Sialon结合SiC材料具有优异的常温和高温力学性能，大多数产品的 1400℃抗折强度高于常温抗折强度，这种现象与 Si_3N_4 结合SiC材料相同。

Sialon结合SiC材料具有极其优异的抗碱侵蚀性能。由表 8.6-7 可知，Sialon和 Si_3N_4 结合SiC材料均具有优良的抗碱蒸气侵蚀能力，但从实验数据难以直观判断两者抗碱侵蚀能力的强弱。表 8.6-17 为Sialon、Si_3N_4 结合SiC产品抗碱侵蚀检验结果，采用 GB/T 14983—1994 标准检验方法，侵蚀时间为 3 h。

表 8.6-17　试样抗碱侵蚀试验结果

试样	质量变化率/%	线变化率/%	碱蚀后耐压强度/MPa	耐压强度变化率/%	外观
Sialon结合SiC	+2.7	+0.8	227	+6.0%	表面无缺损，断口侵蚀深度平均约 4 mm
Si_3N_4 结合SiC	+3.2	+1.6	172	-26.8%	表面无缺损，断口侵蚀深度平均约 2 mm

从上述实验结果可知，Sialon和 Si_3N_4 结合SiC均具有优良的抗碱侵蚀性能，比较上面结果，似乎Sialon结合SiC的抗碱能力更强一些。荷兰霍戈文（Hoogovens）公司开发了一种测试材料耐碱侵蚀的试验方法。试验方法如下：将120 mm×25 mm×20 mm 条形试样在真空下置于浓度为 4 mol/L 的 K_2CO_3 溶液中。试样干燥后，测定浸入 K_2CO_3 后试样的强度及强度变化率。同时，将原砖和浸渍试样，分别在 800℃、1000℃和1200℃、氧化性气氛条件下煅烧 16 h，测定两种试样相对应的强度，通过试样强度变化率来衡量试样的抗碱侵蚀性能。试验表明，合格的Sialon、Si_3N_4 和 β-SiC结合SiC产品碱蚀后强度降低并未有明显差别。高炉材料的抗碱侵蚀性是预测高炉寿命最重要的参数，我国 GB/T 14983—1994 和Hoogovens开发的方法均难以明确判断Sialon和 Si_3N_4 结合SiC材料抗碱侵蚀的优劣。

洛阳耐火材料研究院在国内最早应用了熔碱侵蚀实验方法。实验方法如下：将 125 mm×25 mm×25 mm 条形试样置于不锈钢盒内，用纯无水 K_2CO_3 掩埋，加盖后再用焦炭粒掩

埋，在930℃煅烧3 h，反复2次，侵蚀后试样经水洗、烘干，测其质量变化和常温抗折强度。表8.6-18为国内外产品的熔碱侵蚀试验结果。

表8.6-18 试样熔碱侵蚀试验结果

试样	质量变化/%	常温抗折强/MPa		强度变化率/%	碱蚀后外观
		试验前	试验后		
Sialon结合SiC（中国）	+0.17	52.7	54.4	+3.2	外形完好，侵蚀不明显
Sialon结合SiC（美国）	+0.70	47.0	47.0	0	外形完好，侵蚀不明显
Sialon结合SiC（法国）	+0.64	46.0	46.1	+0.2	外形完好，侵蚀不明显
Si_3N_4结合SiC（中国）	-26.3	58.0			表面疏松、掉渣，无法测定强度
Si_3N_4结合SiC（中国）	-59.1	53.1			表面疏松、掉渣，无法测定强度

Sialon结合SiC试样经熔碱侵蚀后，试样外形完整，抗折强度变化不大。而Si_3N_4结合SiC经熔碱侵蚀后，质量损失高达15%～60%，蚀损严重。Sialon结合SiC材料的抗熔碱侵蚀性能明显优于Si_3N_4结合SiC材料，Sialon结合SiC材料更为优良的抗碱侵蚀性能使之更适合用于高炉中碱侵蚀严重的部位。

在新制订的“赛隆结合耐火制品”行业标准中，在Sialon结合SiC砖技术指标要求中设定了抗熔碱指标，抗熔碱检测方法可直观地区分Sialon和Si_3N_4结合SiC两种材质，同时也能依此检测产品质量。

Sialon结合SiC抗氧化性能优异。将Sialon、Si_3N_4试样置于有马弗板的电炉内，1150℃时通入水蒸气，保温100 h。试验结束后，Sialon结合SiC试样增重率为+2.54%，Si_3N_4结合SiC为3.12%，Sialon结合SiC材料的抗水蒸气氧化性能略优于Si_3N_4结合SiC材料。

Sialon结合SiC材料具有优良的抗热振性能。表8.6-19为试样强制风冷热振的试验结果，试验方法与表8.6-11所述一致。热振后，其抗折强度在35 MPa左右，强度保持率在65%以上，稍低于Si_3N_4结合SiC材料，Sialon结合SiC制品抗热振性能稍逊色于Si_3N_4结合SiC。

表8.6-19 试样强制风冷热振试验结果

试样	常温抗折强度/MPa		抗折强度保持率/%
	试验前	试验后	
Sialon结合SiC产品1（中国）	52.7	35.7	67.7
Sialon结合SiC产品2（中国）	55	36.3	66.0
Sialon结合SiC产品3（法国）	46	34.7	75.6
Si_3N_4结合SiC产品（中国）	61.3	43.8	71.5

Sialon结合SiC材料抗高炉渣侵蚀性能优异。表8.6-20比较了Sialon、Si_3N_4结合SiC在高钛高炉渣侵蚀条件下的试验结果，试验方法与表8.6-12所述一致。Sialon结合SiC材料渣蚀后质量变化小，残余强度高，强度降低幅度小，表明Sialon结合SiC材料在此渣蚀条件下具有更优良的抗蚀能力。表8.6-21为试样回转抗渣试验结果，采用GB/T 8931—1988试验方法，实验条件为1500℃×10 h，实验用渣为高炉渣（SiO_2 32.89%，Fe_2O_3 0.32%，Al_2O_3 15.38%，CaO 35.74%，MgO 8.51%，K_2O 0.18%，Na_2O 0.36%）。在此渣蚀条件下，两种砖均表现出优良的抗渣蚀能力，Si_3N_4结合SiC材料砖抗渣蚀能力优于Sialon结合SiC材料。在不同的渣蚀条件下，Sialon和Si_3N_4结合SiC均表现出优良的抗渣蚀能力，但两者因渣蚀条件不同存在差异。研究表明，当高炉渣存在TiO_2时，材料中将形成Ti（C，N），并积聚于工作层，阻止熔渣的进一步侵入，可有效延长SiC材料的使用寿命。对于高炉渣，静态坩埚抗渣实验表明，Sialon材料的抗渣蚀能力比纯Si_3N_4差，随着Z值的增大，抗渣蚀能力降低，当β-Sialon的Z值大于3时，其抗渣性能明显降低，上述的研究结果可较好的解释表8.6-21的试验结果。

表8.6-20 试样抗高炉渣侵蚀实验结果

试样	质量变化率/%	常温抗折强度/MPa		抗折强度变化率/%
		试验前	试验后	
Sialon结合SiC	+0.8	53.0	49.9	-9.6
Si_3N_4结合SiC	3.7	44.3	34	-23.2

表8.6-21 试样回转抗渣试验结果

试样	试验结果
Sialon结合SiC砖	平均侵蚀深度6.5 mm。检验后，沿砖长度方向垂直于渣蚀面切开，渣附着层约1 mm，无明显反应层
Si_3N_4结合SiC砖	平均侵蚀深度4.0 mm。检验后，沿砖长度方向垂直于渣蚀面切开，渣附着层约1 mm，无明显反应层

总体而言，与Si_3N_4结合SiC材料相比，Sialon结合SiC的优点在于更为优良的抗碱侵蚀能力和相对更好的抗铁水侵蚀性能。

β-Sialon的Z值对Sialon结合SiC材料的性能有影响。对于这方面的研究，不同研究者的观点存在较大差异。日本有学者认为，$Z=2$时，常温强度和高温强度最大，抗热振性随着Z值增大而增强，抗碱性与抗渣性随Z值增大而下降，Z值越大，碱处理后的体积膨胀越大。法国Savioe生产的Sialon结合SiC砖（SICANITAL3）的$Z=3$，实际应用效果很好。我国最早生产的Sialon结合SiC砖，$Z=2\sim3$。纯Sialon材料抗熔碱侵蚀试验表明，$Z=0.5\sim4.0$的β-Sialon抗熔碱侵蚀性能均很好，明显优于Si_3N_4材料，$Z=1.5\sim2.5$时最优。在实际选材时，究竟选择多大Z值最好，目前尚未达成共识。实际产品测定的Z值为平均值，对实际产品进行能谱分析表明，Z值在平均值附近波动。对于不同的高炉，其炉况不同，因而最佳选材也应不同。笔者认为，选择$Z=1.5\sim3.0$均可生产性能优异的产品，均能满足高炉实际使用，Sialon结合SiC制品质量的稳定比Z值选择更重要。

目前，我国Sialon结合SiC产品已在国内多座高炉上获得使用，生产技术和水平与国外先进水平已无甚差别。值得注意的是，我国刚建成的宝钢4号高炉和在建的太钢3号高炉（>4000 m^3）选用了700多吨SiC砖，其中Sialon结合SiC制品占50%以上，今后特大型或大型高炉可能将更多地选用Sialon结合SiC制品。

Sialon结合SiC也可用于熔融还原气化炉炉衬，Sialon结合SiC砖最终将可能成为COREX气化炉蚀损最严重部位用耐火材料，关于这方面的研究和使用报道还很少。

Sialon结合SiC在炼锌等有色金属行业已获得应用。实践表明，Sialon和 Si_3N_4 结合SiC均具有很好的使用效果，但若衡量产品性价比，Sialon结合SiC材并不具有竞争力，在此方面的用量可能将逐渐减少，而 Si_3N_4 结合SiC材料用量将增加。

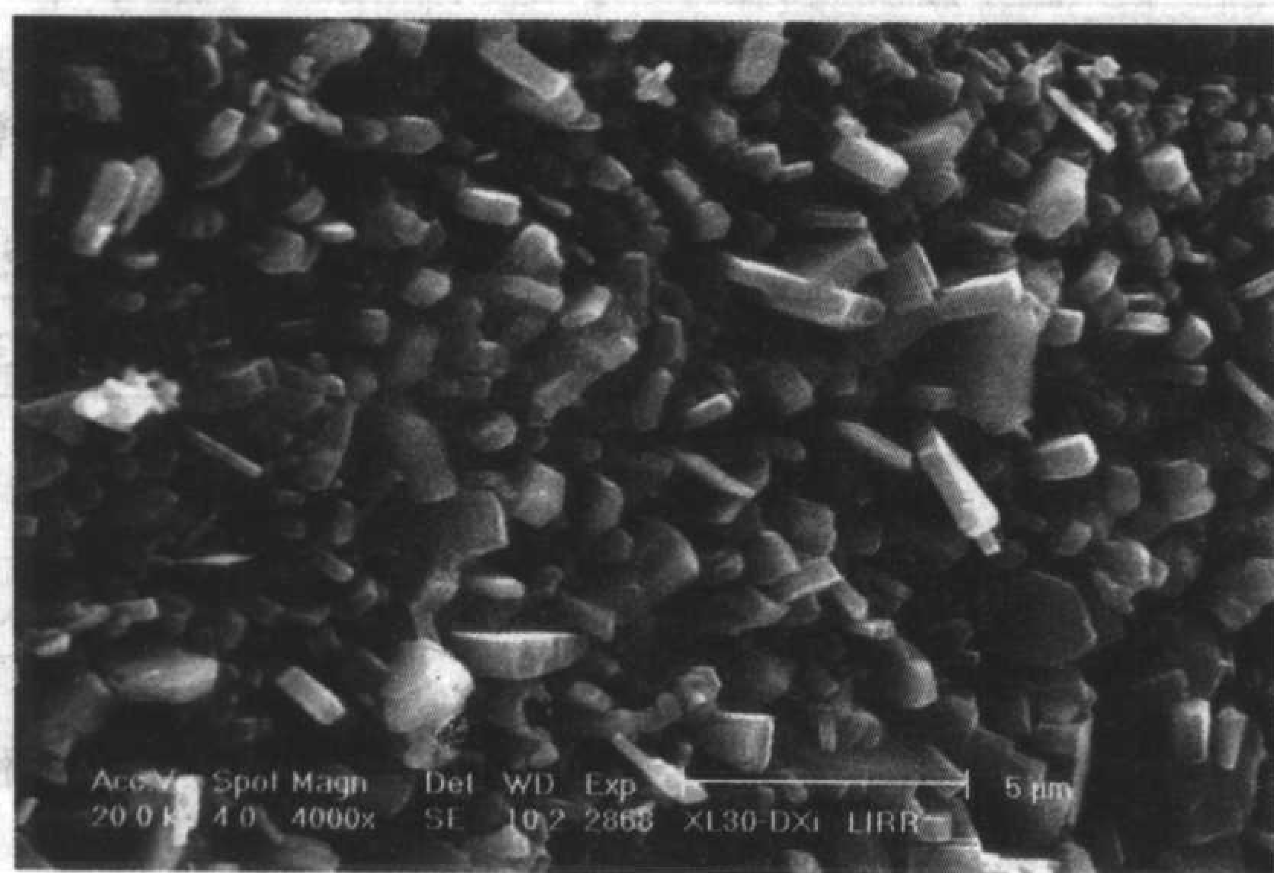
在窑具行业，Sialon结合SiC机械力学性能和抗热振性并不优越于 Si_3N_4 结合SiC材料，而产品的成本相对较高，作为窑具产品可能没有很好的发展前景。

2.3　氧氮化硅和复相氮化物结合SiC制品

采用当前的反应烧结制备工艺，一般很难制得纯氧氮化硅（Si_2N_2O）结合SiC制品，Si_2N_2O 结合SiC制品通常指以 Si_2N_2O 为主要结合相的 Si_2N_2O/Si_3N_4 复相氮化物结合SiC材料。与 Si_3N_4 结合SiC相比，材料的显气孔率较低，材料的抗氧化性能和抗热振性能更好。在材料显微结构中，结合相 Si_2N_2O 主要为粒状晶体，少量为板片状或条状晶体，Si_3N_4 以粒状和柱状晶体为主，针状或纤维状晶体较少，如图8.6-11所示。这些不规则的 Si_2N_2O 和 Si_3N_4 连成网状将SiC颗粒紧密结合，Si_2N_2O 黏附于SiC表面 SiO_2 薄膜，与之反应形成连续的保护膜，这种显微结构对材料的长期抗氧化性有利。

Si_2N_2O 结合SiC制品除采用常规的氮气窑烧成外，也可在埋炭条件下空气中烧成制备。高温埋炭条件下，除 $3Si+2N_2 \longrightarrow Si_3N_4$ 反应外，还可发生 $6Si+2CO+2N_2 \longrightarrow 2Si_2N_2O+2\beta\text{-SiC}$ 反应，烧成工艺选择相对较 Si_3N_4 结合SiC更灵活，这两种烧成方式生产成本差异不大。

Si_2N_2O 结合SiC制品曾用做高炉内衬，用量约为SiC砖总量的1.2%。目前，世界上基本上不再采用 Si_2N_2O 结合SiC做高炉衬材。当前，其广泛地应用于冶金炉、化工设备及发电用锅炉的内衬，用作窑具已逐步显示其优越性。



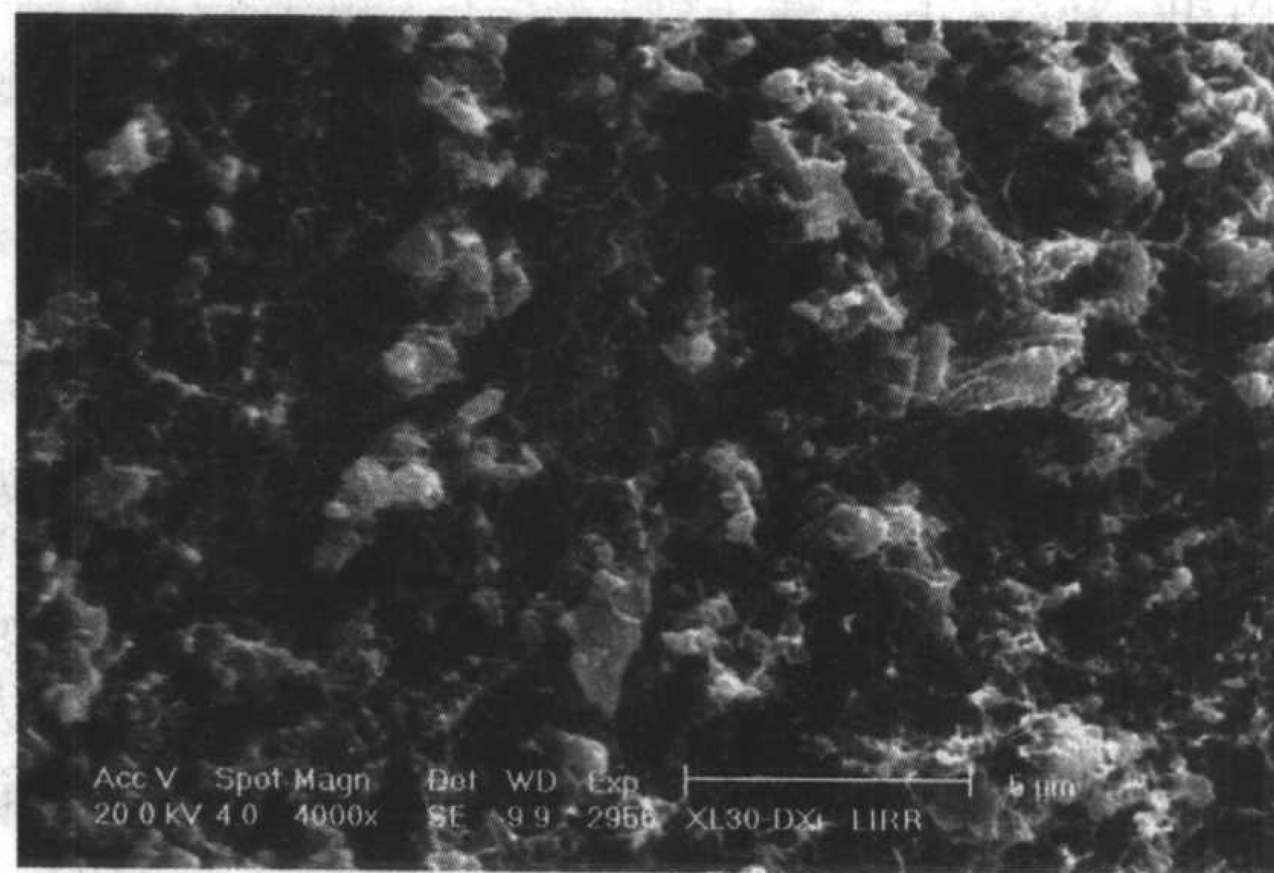


图8.6-11　Si_2N_2O 结合SiC试样断口显微结构

复相氮化物结合SiC，包括以 Si_3N_4 为主要结合相的 Si_3N_4/Si_2N_2O、Si_3N_4/Sialon、Si_3N_4/Si_2N_2O/Sialon复相氮化物结合SiC材料，亦包括以β-Sialon为主要结合相的Sialon/ Si_3N_4 结合SiC材料。这些产品的技术性能如表8.6-22所示。Sialon/ Si_3N_4 结合SiC制品在20世纪80年代已在高炉上获得应用，目前还有产品在高炉上使用。最近几年，国内基本没有厂家生产供应高炉用Sialon/ Si_3N_4 结合SiC砖。笔者推测，高炉用Sialon/ Si_3N_4 结合SiC制品将逐渐被 Si_3N_4 和Sialon结合SiC取代。

Si_2N_2O 结合SiC、Si_3N_4/Si_2N_2O、Si_3N_4/Sialon、Si_3N_4/Si_2N_2O/Sialon复相氮化物结合SiC窑具产品均已获得成功应用。在陶瓷、电瓷、砂轮等行业应用表明，复相氮化物结合SiC窑具使用的稳定性和寿命优于 Si_3N_4 结合SiC材料，可能将成为今后主要氮化物结合SiC窑具材料。

表8.6-22　复相氮化物结合SiC材料理化性能比较

项目 \ 制品		1（中国）	2（中国）	3（中国）	4（日本）	5	6
结合相		α-Si_3N_4、β-Sialon	α-Si_3N_4、O-Sialon、β-Sialon	Si_2N_2O、Si_3N_4、β-Sialon	Si_2N_2O、Si_3N_4	Si_2N_2O、Si_3N_4	β-Sialon、Si_3N_4
体积密度/$g\cdot cm^{-3}$		2.71	2.72	2.74	2.72	2.60–2.70	2.70
显气孔率/%		15	12.1	10.0	10.2	10–15	14
常温耐压强度/MPa		208	219				213
抗折强度/MPa	常温	52	57.7	62.7	52.3	55	47
	1400℃	50	51.5	54	50.6	55	48（1350℃）
热膨胀系数（20～1000℃）/$10^{-6}K^{-1}$		4.7	5.0			4.7	5.1
热导率/$W\cdot(m\cdot K)^{-1}$	800℃	18.4					20
	1000℃	14.6（1200℃）				16.2	17
化学成分/%	SiC	>70	>70	75.24	74.82	70–80	
	N			6.44	7.03		
	Fe_2O_3			0.22	0.18		

3　自结合SiC制品

自结合SiC制品可分为β-SiC结合SiC和重结晶SiC两种材料。

3.1　β-SiC结合SiC制品

在工业α-SiC物料、Si粉和C粉中，加入结合剂经混炼、成型和干燥后，在还原气氛（通常采用埋炭工艺）中1400～1600℃烧成，利用高温反应 $Si+C \longrightarrow \beta\text{-SiC}$ 反应外，还将发生 $3Si+N_2 \longrightarrow Si_3N_4$、$Si_3N_4+SiO_2 \longrightarrow 2Si_2N_2O$、$6Si+2N_2+2CO \longrightarrow 2Si_2N_2O+2\beta\text{-SiC}$ 等反应。β-SiC结合SiC材料结合相以

β-SiC为主，通常还存在少量 Si_2N_2O、Si_3N_4 和少量未反应完全的游离Si和 C，制品中 α-SiC颗粒被微晶 β-SiC 所包裹。β-SiC结合SiC生产工艺较复杂，生产成本略高于 Si_3N_4 结合SiC制品。β-SiC结合SiC产品重量和大小可不受制造工艺的限制，可制备重达 270 kg 的大型产品，而氮化物结合SiC受氮化反应烧结工艺条件限制难以制备厚度较大的产品。

β-SiC 结合 SiC 由于结合相 β-SiC 晶粒细小，活性较大，其抗氧化性，抗水蒸气氧化侵蚀和机械强度一般不如 Si_3N_4 结合 SiC 制品，但其高温强度，抗蠕变性、抗碱性和抗氧化性等方面都接近于 Si_3N_4 结合 SiC 制品。

β-SiC 结合 SiC 砖主要用作高炉衬砖和风口组合砖、焚烧炉内衬等。国外 20 世纪 70 年代末期和 80 年代初期，高炉用 SiC 砖主要为 β-SiC 结合 SiC 制品，80 年代以后，除日本外，高炉用 β-SiC 结合 SiC 用量逐渐减少，Si_3N_4、Sialon 和 Sialon/Si_3N_4 结合 SiC 用量逐年增加。90 年代，洛阳耐火材料研究院与宝钢合作研制成功 β-SiC 结合 SiC 风口组合砖，产品理化指标达到日本产品指标，可替代进口材料。目前，我国部分大型高炉风口组合砖仍采用了 β-SiC 结合 SiC 砖，均为日本产品，我国在此产品方面的研究还有待加强。下表对 β-SiC结合 SiC 产品理化指标进行了汇总。

表 8.6-23　β-SiC 结合 SiC 制品理化性能比较

项目		1(中国)	2(日本)	3(日本)	4(日本)	5	6
体积密度/$g·cm^{-3}$		2.70	2.67	2.68	2.67	2.68	2.63
显气孔率/%		15	16	15.7	15.8	14	16
常温耐压强度/MPa		162	166.1	143	185	200	140
抗折强度/MPa	20℃	48.3	37.1	34.3	46	51	30 ~ 50
	1400℃	39.0	42	29.4 (1450℃)	39.2	51	约 30
热膨胀系数 (20 ~ 1000℃) /10^{-6} K^{-1}		4.3	4.5	4.9	4.7	4.5	5.5
热导率(800℃) /$W(m·K)^{-1}$					29.5		
SiC/%		87.76	85.38	92.6	92.3	95	94
SiO_2/%				2.5	7.1		3.0
Fe_2O_3/%		0.42	1.19			0.3	
C/%		0.45	0.36	1.0	1.2		1.0 (Si)

3.2　重结晶 SiC 制品

重结晶 SiC 制品（R-SiC）是一种无其他结合相的 SiC 制品，它是一种靠 SiC 晶粒的再结晶作用而形成的晶粒与晶粒直接相连的 α-SiC 单相陶瓷材料。SiC 具有原子共价键，其摩尔容积小，晶格能大，在高温下不熔化，并在2273℃时蒸发，具有很大的蒸气压力，借助于蒸发-凝聚传质来完成 SiC 的烧结，通过气相烧结来提高其强度。

R-SiC 制品烧成时不产生收缩，但质量减小，在2000℃以上质量减少较为明显，2200℃以上更为激烈，随着质量减少，制品的气孔率相应增大。在2150 ~ 2200℃，SiC 通过再结晶已具有最大强度，进一步提高再结晶温度，因 SiC 蒸气压力显著提高，将导致制品的气孔率过分增大和强度降低。

最初，R-SiC 制品是利用 SiC 再结晶作用，用热压法制造的，但热压法不适用于大型耐火制品。R-SiC 坯体可采用机压成形、捣打成形、挤压成形、等静压成形和浇注法成形等多种成形方式。目前，R-SiC 制品主要采用浇注（即注浆）成形，其工艺流程（图 8.6-12）可表述如下：

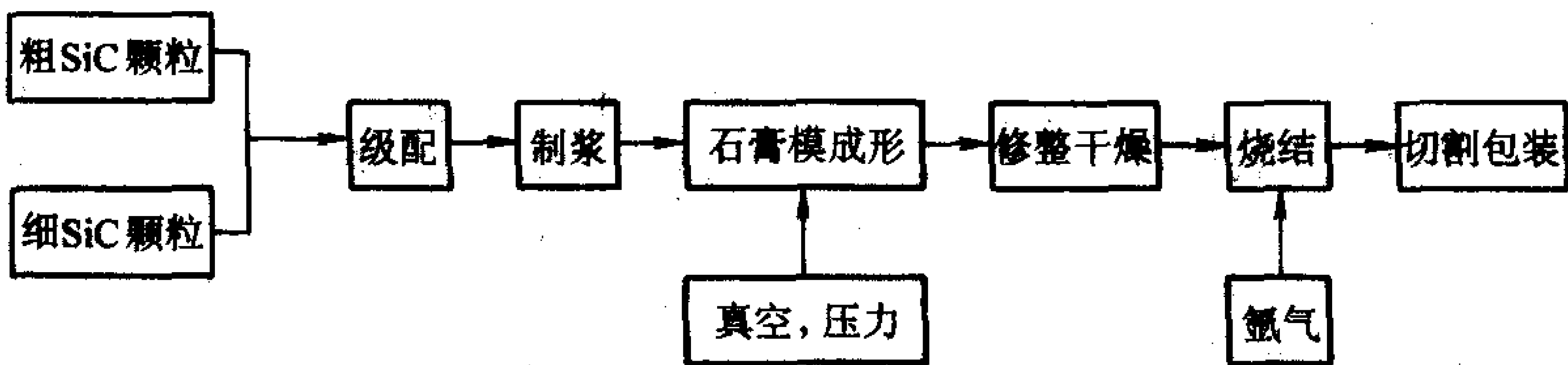


图 8.6-12　R-SiC 生产工艺流程

采用浇注法制备 R-SiC 制品时，SiC 原料的最大临界粒度一般为 0.2 ~ 0.3 mm，要求 SiC > 99%，颗粒近似球形，对原料的要求比其他 SiC 质制品高，目前我国 R-SiC 生产原料主要使用进口原料，原料成本较高。

20 世纪 70 年代国外少数国家研制成功 R-SiC 制品，80 年代开始进入中国，主要应用于窑具行业。我国开展 R-SiC 窑具制品的研究虽然较早，但始终没有形成生产规模，只能提供小批量的样品，性能上与国外产品有不少差距。90 年代中期，唐山福赛特精细技术陶瓷有限公司、沈阳星光技术陶瓷有限公司先后与德国 FCT 公司合作，引进相关的生产技术和关键设备，大大缩小了我国在此项技术和生产水平上的差距。目前，我国生产的 R-SiC 已达 90 年代国际同类产品先进水平，并有产品出口。国内外 R-SiC 制品的技术性能指标如表 8.6-24 所示。

表 8.6-24　R-SiC 制品理化性能比较

项目		R-SiC (中国)	R-SiC (中国)	R-SiC (美国)	R-SiC (法国)	R-SiC (德国)	R-SiC (德国)
体积密度/$g·cm^{-3}$		≥2.65	2.62 ~ 2.72	2.70	2.70	2.65	2.60
显气孔率/%		15 ~ 16	≤15	15	15		15
常温耐压强度/MPa			300				700
抗折强度/MPa	20℃		90 ~ 100	100	80	120	100
	1200℃		100 ~ 110		90		
	1400℃	≥100	110 ~ 120 (1350℃)			140 (1370℃)	130

续表 8.6-24

项目	R-SiC（中国）	R-SiC（中国）	R-SiC（美国）	R-SiC（法国）	R-SiC（德国）	R-SiC（德国）
热膨胀系数（20～1000℃）/10^{-6} K^{-1}	4.8	4.7		4.8	4.9	4.8
热导率（1000℃）/$W·m^{-1}·K^{-1}$	24		21（1200℃）	25	23	20（1400℃）
弹性模量(20℃)/GPa				240	230	210
SiC/%	>99	>99	99	99	>99	>99
最高工作温度/℃	1650（氧化气氛）	1700（还原气氛）				1650

R-SiC制品具有高温强度高、自重轻、不落渣、导热好、蓄热小、寿命长等优异性能，已广泛应用于陶瓷、石油化工、航空航天等工业部门，用于制作陶瓷窑具（辊棒、横梁、棚板等），高温烧嘴，热电偶保护管等。其中最典型的用途是作为各种工业窑炉的高温窑具，特别适合在1250℃以上高温条件下使用，采用R-SiC窑具可明显提高装填效率，节约能耗。

对于R-SiC制品，原料成本高、生产装备要求高、生产技术难度大，价格一般为Si_3N_4结合SiC产品的10～20倍。与氧化物和氮化物结合SiC制品相比，其用量要少得多。

4 渗硅反应烧结SiC制品

渗硅碳化硅制品（SiSiC）是一种性能优良的SiC/Si复相陶瓷材料，材料中Si形成连续相或者Si和SiC互为连续相，主要采用反应烧结工艺制备，故这种材料通常称为渗硅反应烧结SiC。反应烧结SiC是Popper于20世纪50年代发明的，其基本原理是：具有反应活性的液Si或Si合金，在毛细管力的作用下渗入含C的多孔陶瓷素坯，并与其中的C反应生成SiC，新生成的SiC原位结合素坯中原有的SiC颗粒，浸渗剂填充素坯中的剩余气孔，完成致密化过程。其生产工艺流程可表述为：SiC粉、C粉和结合剂→混合→成形→烘干→气氛保护排焦→高温渗Si（真空烧结）→机械加工，这也是当前国内外制备SiSiC大部分采用的方法。反应烧结SiC工艺具有以下优点：工艺简单、烧结温度低、时间短、净尺寸烧结、易制备大型复杂形状制品，生产成本远低于热压和无压烧结SiC。

SiSiC秉承了SiC陶瓷的几乎所有优点包括强度高、硬度大、抗热振性好，耐磨性和耐腐蚀性好，热导率高、膨胀系数低和优异的抗氧化性能，显气孔率低（约0.5%），是一种性能优良的高技术陶瓷材料。SiSiC可用作辊棒、烧嘴、热电偶保护管、喷沙嘴、大型锅炉脱硫喷嘴、密封件及窑具（横梁、棚板、匣钵等）等，其中用量较多的是窑炉用高温窑具和烧嘴。

国际上SiSiC用作窑具始于20世纪90年代初期，国内在1994年开始有类似产品生产，但性能比进口产品差距甚大。1996年，潍坊华美精细技术陶瓷有限公司与德国FCT公司合作引进生产线全面投产，我国SiSiC制品从此在技术性能和生产工艺方面基本与国际接轨。目前，我国SiSiC产品质量达到世界先进水平，产品已批量出口到德国、意大利和韩国等国家。表8.6-25比较了国内外SiSiC制品性能指标，同时与R-SiC作了对比。

表 8.6-25 SiSiC、R-SiC制品理化性能比较

项目		SiSiC（中国）	SiSiC	SiSiC（德国）	SiSiC	R-SiC（德国）
体积密度/$g·cm^{-3}$		>3.02	3.0	3.05	3.10	>2.6
显气孔率/%		<0.1	0	0	<1	15
常温耐压强度/MPa			850	1250		700
抗折强度/MPa	20℃	250	260	300	215	100
	1200℃	280	260	350		130（1400℃）
热膨胀系数（20～1000℃）/10^{-6} K^{-1}		4.5	4.5（20～1200℃）	4.5	4.5	4.8
热导率/$W·m^{-1}·K^{-1}$	20℃		160	150		
	1200℃	45	40（1000℃）	40		20（1400℃）
弹性模量/GPa	20℃	330	330	350		210
	1200℃	330	300			
SiC/%				>80		>99
Si/%			约19		约12	
最高工作温度/℃		1380		1350		1600

SiSiC耐火制品最典型的用途是用作1350℃以下工业窑炉的薄壁横梁和陶瓷辊棒。与R-SiC窑具产品相比，具有以下特点：显气孔率极低，具有极强的抗氧化能力；高温下的抗折强度是R-SiC的2倍，承载能力更大；导热能力更好；在极限使用温度范围，体积稳定好。在1350℃以下，SiSiC窑具寿命一般是R-SiC的2～3倍。SiSiC产品价格昂贵，一般是R-SiC的1.2～1.3倍，但经济上是非常合算的。与常规使用的氧化物和氮化物结合SiC制品相比，其用量要少得多。

5 SiC复合制品

半SiC质制品是以SiC为次要成分或辅助成分的含SiC耐火制品。目前，各国尚无这类制品统一的规格、名称。按其材质不同，它可分为黏土熟料SiC制品、高铝SiC制品、莫来石SiC制品、锆英石SiC制品等。由于这类制品含有50%以下的SiC，其热振稳定性、导热性和强度显著提高。目前在工业中应用较多的是黏土熟料SiC制品、高铝SiC制品和刚玉SiC制品等。

黏土熟料SiC制品：简称熟料SiC制品，是用耐火黏土和黏土熟料加入SiC而制成的制品，其生产工艺与制造黏土砖相似。往黏土熟料中加入少量SiC，对提高制品的热振稳定性有显著效果。随着配料中SiC细粉含量增加，制品的热振稳定性逐渐提高。

高铝SiC制品：以氧化铝为主体的兼有高热振稳定性、高强度、高耐火度和高导热性耐火材料。高铝SiC制品的常温强度很高，高温强度也较高。制品的性能与SiC加入量的依存关系与上述熟料SiC制品相同，以细粉状加入坯料中，最适宜加入量是30%。最终烧成温度为1370～1380℃，保温6～8 h。也可制备含磷酸的高铝SiC质高强度烧成制品，这种制品具有高的热振稳定性与良好的热传导性，其强度亦较高。

刚玉SiC制品：刚玉制品的强度高，耐磨性好，抗渣性强，但其热振稳定性低。为改善其热振稳定性，加入少量SiC细粉有显著效果，随着SiC细粉量增加，热振稳定性有

规律地提高。以棕刚玉为骨料，加入 10% SiC 细粉，用磷酸为结合剂，经高压成形，在 1450℃烧成而制得的轧钢加热炉用滑轨砖，应用效果良好。

6 SiC 制品的用途

SiC 制品属于高级耐火材料，具有机械强度高、热导率大、抗热振性和耐磨损性好、抗碱侵蚀性优良、抗渣性和抗氧化性以及对部分熔融金属抵抗能力强等特征，已被广泛地应用于钢铁、有色冶金、石油、化学、电力、陶瓷和航空航天等工业领域，并日益展示出其他耐火材料所无法比拟的优点。表 8.6-26 对 SiC 制品的使用进行了总结。

表 8.6-26　各种 SiC 制品的用途汇总

工业	用途	材料	性能特点
钢铁	高炉炉身下部、炉腰、炉腹、风口组合砖及风口套、出铁槽，化铁炉衬里，焦炉炉头，加热炉滑轨，转炉、电炉出钢口	Si_3N_4、Sialon 结合 SiC，β-SiC 结合 SiC	高温耐磨性、抗渣和碱的化学腐蚀强、高热导率、抗氧化、抗热振
有色冶金（铝、锌、铜等）	铝电解槽内衬、铝精炼炉炉衬，锌蒸馏罐衬、锌精馏塔托盘、ISP 炉冷凝器和转子，精铜熔化竖炉 ASARCO 炉身下部工作衬和保温炉内衬，熔融金属管道，吸送泵，过滤器，熔炼金属坩埚，铁粉还原冶炼用匣钵，铝锌溶液连续测温热电偶保护管，铸铝用陶瓷升液管等	氧化物结合 SiC，Si_3N_4、Sialon 和 Si_2N_2O 结合 SiC，R-SiC	抗熔融金属侵蚀能力强、高强度、抗氧化、抗热振、抗冰晶石等熔液化学腐蚀能力强、热导率大
陶瓷	陶瓷窑炉隔焰板，窑具（棚板、立柱、辊棒、支架、横梁、垫饼、匣钵等），高温烧嘴，玻璃退火炉炉衬，搪瓷烧成炉炉衬，马弗炉内衬，水泥回转窑熟料冷却器，辐射加热管，旋风分离器内衬	氧化物结合 SiC，Si_3N_4、Si_2N_2O 和复相氮化物结合 SiC，R-SiC，SiSiC	高温强度大、抗热振、耐高温、抗氧化、高热导率
冶金	辐射高温计、热电偶高温计和光学高温计的保护套管，冶金选矿用搅拌器叶片，砂泵内衬和旋流器喷嘴	氧化物结合 SiC，Si_3N_4 结合 SiC	高热导率、抗热振、耐磨损、耐腐蚀
化学	化肥氮化炉内衬，石油汽化器，脱硫炉和有机废料焚烧炉内衬，热交换器等	氧化物结合 SiC，Si_3N_4、Si_2N_2O 结合 SiC，β-SiC 结合 SiC	抗化学腐蚀能力强
化纤	砂子炉内衬	氧化物结合 SiC	耐磨损
石油	喷嘴，密封件，阀片等	SiSiC，自结合 SiC	耐磨损、抗化学腐蚀
航空航天	火箭喷嘴，高温燃气透平叶片，高温轴承等	自结合 SiC	高热导率、抗氧化、耐磨损、耐高温
汽车	阀系列元件，发动机燃烧器部件等	自结合 SiC，SiSiC	耐磨损、高强度、抗热振

编写：吴吉光（洛阳耐火材料研究院）

第7章 不定形耐火材料

1 不定形耐火材料概念

由一定颗粒级配的耐火集料（骨料和粉料）、结合剂和外加剂组成的湿状、或半湿状或干状，可直接用于构筑或修补工业窑炉衬体的耐火材料称为不定形耐火材料。与烧成定形耐火制品不同，用此类材料构筑衬体可形成无接缝整体内衬，因此在欧美又称为无接缝耐火材料或整体耐火材料。由于此类材料配制工艺和施工方法与普通建筑混凝土相似，因此在东欧和俄罗斯也被称为耐火混凝土。

同烧成耐火制品比较，不定形耐火材料具有如下特点：①制备工艺简单，生产周期短，劳动生产率高；②适应性强，使用时不受工业窑炉结构形状限制，可制成任意形状；③整体性好，气密性好，热阻大，可降低工业炉热损失、省能源；④便于机械化施工，省工省时；⑤对于损坏的工业炉内衬易于用不定形耐火材料进行修补，延长衬体使用寿命、降低耐火材料消耗。因此不定形耐火材料现已逐渐取代大部分烧成耐火制品而得到广泛应用，在冶金工业使用不定形耐火材料的比例已占耐火材料总使用量的45%～70%。

1.1 不定形耐火材料分类

按施工工艺分类，不定形耐火材料可分为如下七大类。

1）浇注耐火材料　呈干状态的耐火混合料，施工时加液体（水或液状结合剂）调和，成型后经一定时间静养并能发生凝结与硬化，从而赋于材料一定的结构强度。浇注耐火材料本身又可分为振动浇注料、自流浇注料和泵灌浇注料。振动浇注料成型时需外加机械震动力，方可使泥料产生流动而充满模型。自流浇注料是靠自重和位能差而产生流动，能自动充满模型和摊平表面。泵灌浇注料是用泥料泵将浇注料泵入模型内，也能自动充填模型。

2）捣打耐火材料　半湿或湿状态的无塑性或低塑性耐火混合料，采用捣打法施工，施工后经烘烤发生硬化而具有一定的结构强度。

3）可塑耐火材料　具有一定可塑性的耐火材料，可采用捣打法或喷射法施工。施工后须经自然干燥、或加热烘烤后方具有所要求的结构强度。可塑料必须加入增塑材料，增塑材料多半为可塑性黏土，也可用某些有机增塑剂来提高其可塑性。

4）喷射耐火材料　通过专用的喷射机以高速气流为载体进行喷射施工的耐火混合料。按喷射工艺技术分，喷射方法可分为冷物料喷射法和熔融物料喷射法（简称熔射法）。冷物料喷射法又可分为干法、半干法、湿法、泥浆法和混合喷射法。熔融物料喷射法也可分为火焰喷射法、等离子喷射法和溅渣护炉法。喷射耐火材料既可用于构筑新衬体（喷涂料）、又可用于修补损坏衬体（喷补料）。

5）涂抹（覆）耐火材料　呈泥膏状或泥浆状的耐火混合料。可用人工涂抹或涂刷施工，也可用机械喷涂或灌注法施工，一般用作耐火砖砌体的接缝料或灌缝料，也作耐火衬体的保护层或工作层，包括耐火泥浆和耐火涂料。

6）挤压（压注）耐火材料　用专用的挤压机或压注机进行挤压或压注施工的混合料。可分为硬质挤压料和软质压注料。硬质挤压料为可塑性材料，如高炉炮泥、高炉热态挤压修补料；软质压注料为黏塑性砂浆状材料，是用作耐火制品砌体之间或耐火制品砌体与炉壳之间的填缝料。

7）投射（投抛）耐火材料　用人工投抛或投射机投抛的耐火混合料，如转炉炉衬大面积修补用的镁碳质热修补料和电炉炉底用的热态修补料，以及过去曾采用过的硅质钢包投射料。

8）干式震捣（或充填）耐火材料　不加液体（水或液状结合剂）调和的、干状耐火混合料，施工时可直接充填于模胎与衬体外壳之间的空隙内（如感应炉内衬、干式中间包工作衬），或充填于由耐火衬体构成的流口中（如钢包引流料，电炉出钢口引流料）。但用作工作衬的干式震捣料，充填后须经机械震动或人工捣实，以形成紧密堆积，再经一定温度烘烤，以产生所需的结构强度后方可投入使用。

除按施工工艺分类外，不定形耐火材料还有按材质分类，按结合剂分类和按硬化方式分类等，但目前最常用的名称是将所用的结合剂、材质和施工方法合在一起来给不定形耐火材料命名，如铝酸钙水泥结合刚玉质浇注料，沥青结合的镁碳质热喷补料等。

1.2 不定形耐火材料的制备

不定形耐火材料的制备工艺，包括材质的选择、颗粒级配的确定、结合剂和外加剂的选用以及加工流程的确定，是根据使用条件和使用环境以及所采用的施工方法来确定的。

配制不定形耐火材料的粒状原材料总称为耐火集料。耐火集料分为骨料和粉料，集料颗粒粒径大于0.088 mm（或0.074 mm）的称为骨料，在不定形耐火材料中起骨架作用。集料颗粒小于0.088 mm（或0.074 mm）称为粉料，由于它起着包埋骨料或充填于骨料颗粒之间空隙的作用，因此又称为基质，其中10～88 μm的称为细粉，小于10 μm的称为超细粉（或微粉）。

不定形耐火材料集料的颗粒级配有连续级配和间断级配两种，但一般为多级粒度级配。也可按照Andreassen或Dinger-Funk粒度分布方程进行颗粒级配，主要控制粒度分布系数 q 值（见7.4不定形耐火材料粒度组成），而 q 值是根据材料的作业性能和物理性能要求来确定的，如对耐火浇注料来说，震动成型的浇注料与自流成型的浇注料其值 q 是不同的，前者一般取 q 值大于0.26，而后者 q 值控制在0.21～0.26之间才具备有自流性能。

不定形耐火材料所用的结合剂分有机物和无机物两大类。而有机类结剂又分为两类，一类为暂时性结合剂，在常温下干燥后或经烘烤后有较好的结合强度，但加热到一定温度（>300℃）后会燃烧掉而失去结合强度，如甲基纤维素、糊精、阿拉伯树胶、木质素磺酸盐等；另一类为半永久性结合剂，经加热烘烤后（110～300℃）会发生缩聚反应、产生较好的结合强度，但进一步加热时会分解挥发出气体并残留下碳，到高温时形成碳网结合，如焦油加沥青、酚醛树脂、脲醛树脂、环氧树脂等，但这类有机结合剂只适用在还原性气氛条件下使用。

无机类结合剂为永久性结合剂，在常温下经过适当养护后会产生较好的结合强度，但加热烘烤时会失去结晶水或化合水，并发生物相转化。在高温下会与耐火集料发生反应生成新的结合相而使材料的结构强度大大提高。无机类结合剂主要有铝酸钙水泥、铝酸钡水泥、硅铝溶胶、钠钾硅酸盐（水玻璃）、磷酸和磷酸盐，硫酸盐、氯化物和聚磷酸盐等等。

不定形耐火材料用的添加剂（也称外加剂）按其作用功能分有：①改善材料作业性能（或称施工性能）的添加剂，

包括有减水剂（分散剂），增塑剂（塑化剂）、胶凝剂（絮凝剂），解胶剂（反絮凝剂）等；②调节材料凝结与硬化速度的添加剂，包括有促凝剂（促硬剂、速凝剂）、缓凝剂（迟效促凝剂）、快干剂等；③调整材料内部组织结构的添加剂，包括有防缩剂（膨胀剂）、发泡剂（引气剂）、消泡剂等；④延长材料储存期或保持材料施工性能的添加剂，包括有防潮剂、酸抑制剂、保存剂、防冻剂等。添加剂是根据使用要求不同而选用。

1.3 不定形耐火材料的应用

早期（20世纪60年代以前）的不定形耐火材料材质与品种比较少，品质也较低，只能用于构筑和修补低、中温热工设备的衬里。而现在，由于材质与品种的不断更新，品质有很大的提高，制备技术和施工技术与装备有显著的进步，使得不定形耐火材料的应用范围不断扩大，使用领域已从低、中温热工设备向高温熔炼炉发展，从只能构筑气氛炉的衬体向可构筑与高温熔体接触的窑炉衬体发展。

在冶金工业方面，从铁矿烧结、炼焦、炼铁、炼钢、炉外精炼、连铸直到轧钢等，几乎每一生产环节的热工设备和冶炼炉的衬体都或多或少要使用不定形耐火材料来构筑或修补，如在炼钢系统中、转炉要采用碱性耐火喷补料、热态投补料、溅渣护炉料，盛钢桶内衬采用铝-镁质浇注料和修补料，炉外精炼装置RH、DH、插入管、吹氩和喷粉的喷枪、COS-OB浸入罩、各种钢包炉的顶盖等均用高档材质的耐火浇注料作衬体。连铸中间包的永久衬和工作衬也是采用铝硅系浇注料和镁质（或镁钙质）涂料或干式捣捣料来构筑。

在其他工业方面，包括有色冶金、石油化工、建筑材料、机械工业、电力锅炉、垃圾焚烧炉等等工业窑炉中，均有采用不定形耐火材料构筑衬体的例子，而且其综合使用效果均比使用耐火制品要好。

2 不定形耐火材料用结合剂

把由耐火骨料和粉料组成的散状耐火材料集料胶结在一起的物质称谓结合剂（也称胶结剂）。用作不定形耐火材料的结合剂，不但要求具有较好的冷态和热态结合强度，而且还要求具有合适的作业性能（施工性能）和高温使用性能。

2.1 结合剂的分类

不定形耐火材料用的结合剂，随被胶结材料的性质及使用条件不同而异，种类繁多，一般是按结合剂的化学性质和结合剂的硬化条件进行分类。

按结合剂化学性质分有：无机结合剂和有机结合剂。

无机类结合剂，按化合物性质可分为六类。

第一类为硅酸盐类，包括硅酸盐水泥、水玻璃（硅酸钠、硅酸钾水玻璃）和结合黏土。

第二类为铝酸盐类，包括有普通铝酸钙水泥（也称矾土水泥、高铝水泥）、纯铝酸钙水泥（有铝-70、铝-75和铝-80水泥）、铝酸钡水泥和含尖晶石铝酸钙水泥。

第三类为磷酸盐类，包括有磷酸、磷酸二氢铝、磷酸镁、磷酸二氢铵、铝铬磷酸盐、三聚磷酸钠、六偏磷酸钠、钙钠磷酸盐（NC2P）等。

第四类为硫酸盐类，包括有硫酸铝、硫酸镁、硫酸铁等。

第五类为氯化物类，包括有氯化镁（卤水）、氯化铁、聚合氯化铝（又称碱式氯化铝）等。

第六类为溶胶及超细粉（微粉）类，如硅溶胶、铝溶胶、硅铝溶胶、ρ-氧化铝、反应性氧化铝、SiO_2微粉等。

有机类结合剂按制取方法分为两大类。

第一类为天然有机物，系从天然有机物中分离提取的，包括有淀粉、糊精、阿拉伯树胶、海藻酸钠、糖蜜、纸浆废液、蒽油、焦油和沥青等。

第二类为合成有机物，即通过化学反应或缩聚反应而合成的，包括有甲基酚醛树脂、线型酚醛树脂、环氧树脂、聚氨酯树脂、聚苯乙烯、硅酸乙酯、聚乙烯醇、呋喃树脂等。

按结合剂硬化条件分类有水硬性、气硬性和热硬性结合剂。

1）水硬性结合剂，是指与散状耐火集料混合后、加水混练并成型后，在常温潮湿条件下养护，经水化反应能产生凝结与硬化的结合剂。如硅酸盐水泥、铝酸钙水泥。

2）气硬性结合剂，与散状耐火集料混合、成型后，在常温自然干燥条件下养护即可发生凝结与硬化的结合剂。但这类结合剂使用时一般要加促凝剂（硬化剂）方可发生凝结与硬化，如用水玻璃结合剂时要加入氟硅酸钠促凝剂，用磷酸二氢铝结合剂时要加入铝酸钙水泥或氧化镁等作促凝剂。

3）热硬性结合剂，与散状耐火材料集料混合混练成型后，需经加热烘烤（一般为105～350℃）方可发生凝结与硬化的结合剂、如甲基酚醛树脂或线型酚醛树脂＋乌洛托品在加热时发生缩聚而产生凝结与硬化。

2.2 结合剂的结合机理

不定形耐火材料用的结合剂，随结合剂的化学性质不同，其结合机理也不同，可分为如下六类。

1）水化结合　在常温下，水泥与水混合时，水泥粒子在水中经过水解→沉淀析出水化物和凝胶而产生结合作用，如铝酸钙水泥（$CaO\cdot Al_2O_3$，$CaO\cdot 2Al_2O_3$）加水混合后，发生水解和水化反应，析出六方片状或针状水化物$CaO\cdot Al_2O_3\cdot 10H_2O$（$CAH_{10}$）和$2CaO\cdot Al_2O_3\cdot 8H_2O$（$C_2AH_8$），或立方粒状水化物$3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 6H_2O$（$C_3AH_6$），和氧化铝凝胶体（$Al_2O_3$ gel），形成凝聚-结晶网而产生结合。

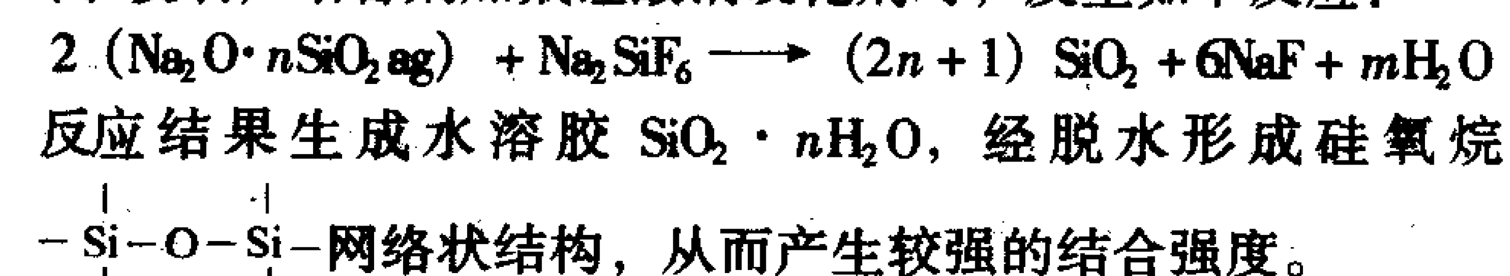
又如反应性氧化铝（ρ-Al_2O_3），加水混合时，会发生水化反应而生成单斜板状，纤维状或粒状三羟铝石（Bayerite、$Al_2O\cdot 3H_2O$）和斜方板状勃姆石［Boehmite、$Al_2O_3\cdot(1\sim2)H_2O$］而产生结合作用。

水化结合的结合剂在常温下进行水化反应生成结合相需要一定时间，因此有一定的凝结与硬化时间，而且发生凝结与硬化的速度也受温度影响，随环境温度不同，其凝结与硬化时间不同，生成的水化物相也不同。因此有时需加入少量的促凝剂或缓凝剂来调节其作业时间。

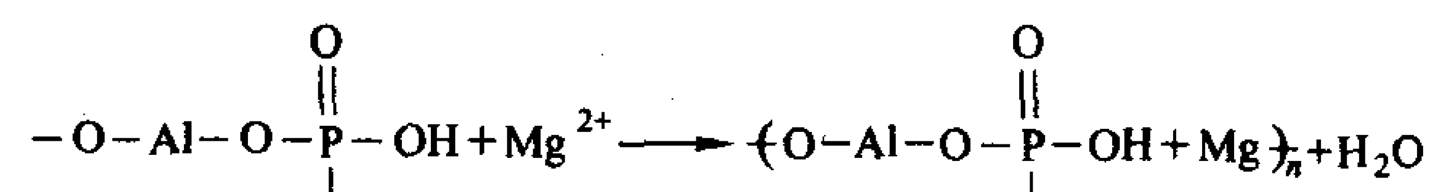
2）化学结合　借助于结合剂与硬化剂（促凝剂），或结合剂与耐火粉料之间在常温下发生化学反应、或加热时发生化学反应生成具有结合作用的新物相而产生结合。如硅酸钠（水玻璃）结合剂加氟硅酸钠硬化剂时，发生如下反应：

$$2(Na_2O\cdot nSiO_2\,aq)+Na_2SiF_6 \longrightarrow (2n+1)SiO_2+6NaF+mH_2O$$

反应结果生成水溶胶$SiO_2\cdot nH_2O$，经脱水形成硅氧烷 —Si—O—Si— 网络状结构，从而产生较强的结合强度。

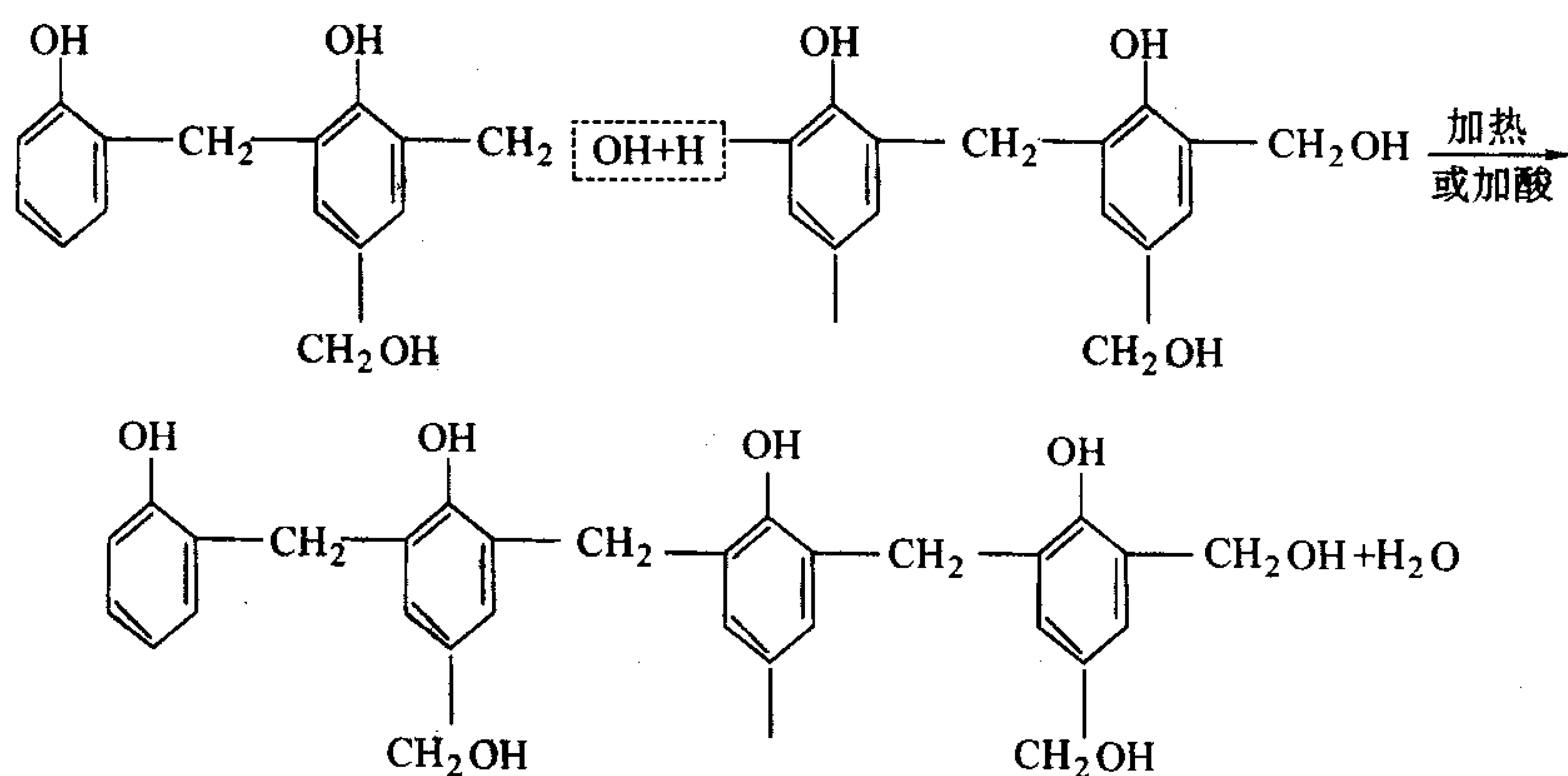


又如磷酸二氢铝加MgO时，在常温下会生如下脱水和交联反应而产生结合强度



$$-O-Al-O-\overset{\overset{O}{\|}}{P}-OH+Mg^{2+}\longrightarrow (O-Al-O-\overset{\overset{O}{\|}}{P}-OH+Mg)_n+H_2O$$

3）缩聚结合　借助于加催化剂或交联剂使结合剂发生缩聚反应形成不溶不熔的网络状结构物而产生结合强度。如甲阶酚醛树脂加酸作催化剂或加热时，可产生如下缩聚反应而产生较高的的结合强度。



又如线型酚醛树脂加六亚甲基四胺，在加热时也会发生交联反应缩聚形成不溶不熔的网络状结构物而产生较好的结合强度。

4）**陶瓷结合** 系指低、中温烧结结合，即在散状耐火材料集料中加入可降低烧结温度的助剂或金属粉末，以降低不定形耐火材料基质中液相产生的温度，促进基质在低、中温下发生固-液反应生成新相而产生低或中温烧结结合。一般所使用的烧结助剂可在500～1000℃的温度范围内首先产生黏性液相、将集料颗粒黏结在一起，随后随着温度的升高，依靠液-固之间的高温化学反应，生成具有更高熔融温度的结合相而产生坚固的结合。如刚玉质干式震捣料中加入少量的硼酐，硼酐在450～550℃生成黏性液相，随后与α-Al_2O_3发生液固反应，生成具有更高熔融温度的化合物$2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$（约在1035℃致熔融）、或$9AiO_3 \cdot 2B_2O_3$（在1930℃致熔融）而将刚玉集料结合在一起。

又如在硅质干式震捣料中加入硼酸或硼酸钠作为助烧结剂时，在500～1000℃范围内可促进烧结形成较好的结合强度。这类依靠加入低、中温助烧结剂的干式震捣料广泛应用于作各种工频感应炉内衬和一些出钢口填充料。

5）**黏着（黏附）结合** 是借助于如下几种物理化学作用之一或几种作用叠加而产生结合。其一是吸附作用、包括物理吸附和化学吸附。物理吸附是以分子间引力（范德华力）相互吸引而产生黏附。而化学吸附是以化学键力相互作用而产生的。但也有两种吸附同时发生的黏着结合；其二是扩散作用，即黏结剂与被黏结物在其分子的热运动作用下，发生相互扩散和渗透作用，在界面上形成扩散层，从而形成牢固的结合；其三是静电作用，即黏结物与被黏结物的界面上存在着双电层，由双电层的静电引力作用而产生结合。

产生黏附结合的结合剂多数为有机结合剂，其中有的为暂时性结合剂，即在常温下或低温下起结合作用，经中温和高温热处理后会燃烧掉，如糊精、羧甲基纤维素、纸浆废液（木质素磺酸盐）、糖蜜、阿拉伯树胶等；有的为半永久性结合剂，经中、高温热处理后、除部分挥发性物质分解挥发外、残留下的碳可形成碳网结合，如沥青。但这类结合剂只适合于在还原性条件下使用。有些无机结合剂也具有较好的黏附结合作用，如磷酸二氢铝、水玻璃、硅溶胶等。

6）**凝聚结合** 是指在粉体－水体系悬浮液中、加入凝聚（絮凝）剂，或调节pH值而使微粒子（胶体粒子）发生凝聚而产生结合。根据DLVO理论，胶体粒子之间存在着范德华力，当粒子在相互接近时，会因粒子表面双电层的重叠而产生排斥力。胶体溶液（或悬浮液）的稳定性与凝聚性就取决于粒子之间的吸引力和排斥力的相对大小。此两种作用力合成的总势能曲线如图8.7-1中的实线所示。当胶体粒子相互靠近越过垫垒V_{max}，由于引力起主导作用，粒子就会发生凝聚。因此要使粒子发生凝聚，就必须克服粒子表面双电层重叠时产生的排斥力、或降低势垒V_{max}。要减小排斥力、可往胶体溶液中加入电解质，这样就会有更多的反离子进入双电层中的扩散层，由于电性中和作用，扩散层厚度变薄，排斥力下降。当扩散层变薄（压缩）到与紧密层叠合时，ζ电位为零。此时称为“等电点”，粒子因范德华引力作用而发生凝聚。据此，在不定形耐火材料调制过程中，可采用加入合适的迟效性凝聚剂（电解质）使粒子表面的ζ电位降至零来控制凝结效果。

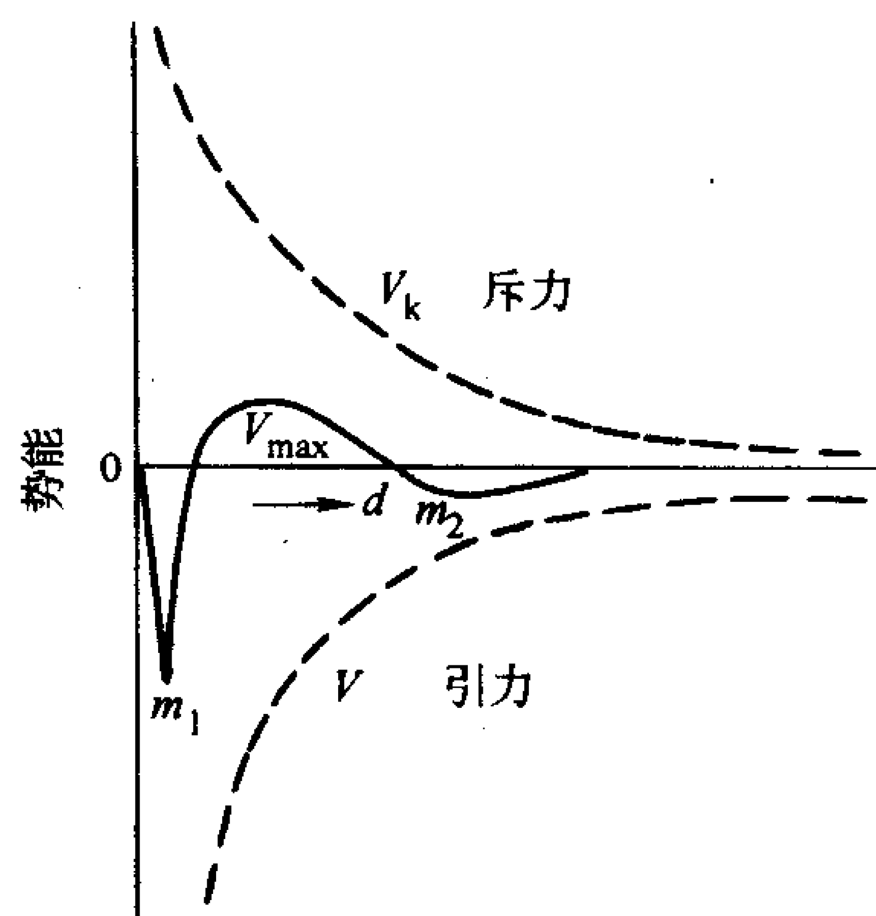


图8.7-1 质点的势能与质点间距的关系

2.3 结合剂的选用原则

不定形耐火材料施工成型后和使用中的结构强度主要是由结合剂提供的，因此结合剂是不定形耐火材料的主要成分之一，但选用结合剂进必须遵循如下原则。

1）结合剂性质必须与被结合耐火材料性质相匹配，酸性、中性耐火材料可以用酸性、中性和弱碱性结合剂，而碱性耐火材料则不可以直接使用酸性结合剂，只能使用中性或碱性结合剂，若在还原性条件下使用也可选用半永久性有机类结合剂。含碳和碳化硅不定形耐火材料多半采用有高残碳的有机类结合剂。

2）选用的结合剂要与材料的作业性（施工性能）相适应，浇注料应选用在常温下能产生凝结与硬化的结合剂，如水化结合的、或化学结合的结合剂；捣打料和可塑料可选用黏着结合的或化学结合的结合剂或陶瓷结合的结合剂；而喷射料可选用与浇注料相似的结合剂。

3）选用的结合剂必须与材料的高温使用性能相适应，不应降低或少降低材料的高温结构强度、抗侵（腐）蚀性和抗渗透性。如高铝质或黏土质浇注料可以采用普通铝酸钙水泥或结合黏土作结合剂，而刚玉质或高纯刚玉-尖晶石质浇注料则应采用纯铝酸钙水泥或反应性氧化铝作结合剂。

3 不定形耐火材料用外加剂

用于改善不定形耐火材料作业性能（施工性能）、物理性能、组织结构和使用性能的物质称为外加剂（或称添加剂）。外加剂的加入量随外加剂的性能和功能差异而不同，为不定形耐火材料组成物总量的万分之几到百分之几。一般是在不定形耐火材料的组成成分拌和时或拌和前加入。

3.1 外加剂的分类

不定形耐火材料用外加剂是按化学成分和性质以及其作用功能来分类。按化学成分和性质分为无机物和有机物两大类。

1）无机物类 有各种无机盐电解质、一些金属单质及金属化合物、无机矿物、氧化物和氢氧化物等。

2）有机物类 大部分属于表（介）面活性剂。这类活性剂具有亲水基和憎水基。亲水基团在水中能发生电离的称为离子型表面活性剂，不发生电离的称为非离子型表面活性剂。而离子型的又可分为阴离子型的、阳离子型的和两性型表面活性剂。此外还有一些高分子型的表面活性剂、有机酸等。

按作用功能分有以下几类。

1）改善作业性能（流变性能）类 包括有减水剂（分散剂）、增塑剂（塑化剂）、胶凝剂（絮凝剂）、解胶剂（反絮凝剂）。

2）调节凝结、硬化速度类 包括有促凝剂（促硬剂）、缓凝剂（缓硬剂）、迟效促凝剂、闪凝剂等。

3）调整内部组织结构类 包括有发泡剂（引气剂）、消泡剂（去泡剂）、防缩剂（膨胀剂）等。

4）保持材料施工性能类 包括有酸抑制剂（防鼓胀剂）、保存剂、防冻剂等。

5）改善使用性能类 包括有助烧结剂、矿化剂、快干剂、防爆剂等。

3.2 减水剂（分散剂）

减水剂的作用在于保持耐火浇注料的流动值基本不变的条件下，能显著降低拌和用水量，也称降水剂。减水剂本身并不与材料组成物起化学反应，只是起着表面（介面）物理化学作用。它是电解质类物质或表面活性剂类物质。电解质类的作用原理在于它溶于水中后能解离出带电的离子，此离子会被悬浮液中的固体粒子（或胶体粒子）吸附，从而提高悬浮液中粒子表面的 ζ 电位，增大粒子间的排斥力，释放出由微粒子组成的凝集结构中包裹的游离水，并使粒子均匀分散开，因此又称分散剂。由于释放出凝集结构中的游离水，故可提高浇注料的流动值，改善作业性能。

有机表面活性剂的作用原理为：它会吸附于悬浮液中的粒子表面上、形成了一层高分子吸附膜，削弱了粒子间的相互吸引力、而增大了相互排斥力。相互排斥的位能来自于被吸附的大分子产生的体积限制效应或渗透压限制效应所致。从而使凝集结构中粒子分散开、释放出被包裹的水、而改善了浇注料的作业性能。

用铝酸钙水泥、结合黏土和氧化物微粉作结合剂的耐火浇注料，采用的减水剂属无机类的有焦磷酸钠（$Na_4P_2O_7$）、三聚磷酸钠（$Na_5P_3O_{10}$）、四聚磷酸钠（$Na_6P_4O_{13}$），六偏磷酸钠（$(NaPO_3)_n$，（$n=14\sim40$）、超聚磷酸钠（$Na_2P_4O_{11}$）、硅酸钠（$Na_2O\cdot nSiO_2\cdot mH_2O$）等。属有机类的有木质素磺酸盐（钠或钙）、萘系减水剂（有萘或萘的同系物磺酸盐与甲醛缩合物）、水溶性树脂系减水剂（如磺化三聚氰胺甲醛树脂、简称为密胺系减水剂）以及聚丙烯酸钠和柠檬酸钠等。

3.3 增塑剂（塑化剂）

能提高湿状耐火泥料的可塑性的物质，或能提高湿状泥料在外力作用下产生塑性变形而不开裂和溃散的物质为增塑剂，也称塑化剂。是可塑和捣打耐火材料用的一种加入物。有的浇注耐火材料和耐火泥浆中也加有增塑剂。

增塑剂的作用在于能增大泥料中粒子之间润滑和黏结作用，使粒子之间产生位移时仍能保持连续接触而不断裂。增塑剂是一类具有黏滞性的物质，或是一类表面活性物质。不定形耐火材料常用的增塑剂有塑性黏土、膨润土、滑石粉、氧化物超细粉、糊精、甲基纤维素、木质素磺酸盐、烷基苯磺化物等。

3.4 促凝剂（促硬剂）

能缩短耐火浇注料施工后凝结与硬化时间的物质称为促凝剂（或促硬剂）。促凝剂的作用机理是比较复杂的，是随所用的结合剂和促凝剂的性质差异而不同。如铝酸钙水泥用的促凝剂是一类能促使铝酸钙矿物加速溶出阳离子（Ca^{2+}）和阴离子的物质，这样可使水泥浆中的矿物加速水解－水化反应，进而促使水化物的快速形成析出。而酸性磷酸盐结合剂用的促凝剂是一类能促进酸－碱反应的活性物质，这样加速化学反应生成新的结合相。因此，不同的结合剂要采用不同性能的促凝剂。

用铝酸钙水泥结合的浇注料所用的促凝剂多数为碱性化合物：如 $NaOH$、KOH、$Ca(OH)_2$、Na_2CO_3、Na_2SiO_3、K_2CO_3、三乙醇胺等。用磷酸盐结合的浇注料所采用的促凝剂有：活性氢氧化铝、滑石、NH_4F、氧化镁、铝酸钙水泥等。用水玻璃结合的浇注料所采的促凝剂有氟硅酸钠、磷酸铝、磷酸钠、金属硅、石灰、硅酸二钙、乙二醛、CO_2 等。

3.5 缓凝剂

能延缓耐火浇注料凝结与硬化时间的物质称为缓凝剂。缓凝剂的作用机理是随所用的结合剂和缓凝剂的性质差异而不同。对铝酸钙水泥结合的浇注料来说，缓凝剂的作用机理有如下两个方面：①缓凝剂与结合剂解离出的正离子（Ca^{2+}，Al^{3+}）形成络合物，抑制了水化物的生成或反应产物结晶析出，从而延长了凝结与硬化时间；②缓凝剂吸附水泥粒子表面并形成薄膜，阻止了水泥粒子水解，抑制了水化反应速度，从而延缓了凝结与硬化。但上述作用机理是随所采用的缓凝剂的性质不同而异。

缓凝剂主要用于含有快硬矿物（如 $12CaO\cdot7AlO_3$）的铝酸钙水泥结合的浇注料，可采用的缓凝剂有：低浓度的 $NaCl$、KCl、$MgCl_2$、$CaCl_2$、柠檬酸、酒石酸、葡萄糖酸、乙二醇、甘油、淀粉、磷酸盐、木质磺酸盐等。

3.6 保存剂

能保持不定形耐火材料仓储一定时间后其作业性能不变或变化不大的物质称为保存剂。如用磷酸或酸式磷酸铝结合的铝硅系耐火可塑料或捣打料，由于磷酸或酸式磷酸铝会与材料中的 Al_2O_3 反应生成不溶性的正磷酸铝（$AlPO_4\cdot xH_2O$），易使混合料过早变干，失去作业性能（可塑性），因此必须加入能与 Al^{3+} 离子生成络合物的隐蔽剂，以抑制不溶性的正磷酸铝的生成，延长储存期。

可用于作磷酸或酸性磷酸盐结合的可塑料或捣打料的保存剂的化学物质：草酸、柠檬酸、酒石酸、乙酰丙酮、5-磺酸水杨酸、糊精等，此外还有 CrO_3、双丙酮酒精、磷酸铁以及某些有机物，但一般工业上采用草酸效果较好，而且价格相对比较便宜。

3.7 防缩剂

能弥补不定形耐火材料施工成型后，在加热使用中产生收缩的物质称为防缩剂，又称体积稳定剂或膨胀剂。防缩剂的加入量是根据材料使用中产生的收缩量而定的，一般为组成物总量的百分之几。其防缩措施有如下三种。

1）热分解法　防缩剂在高温加热过程中会发生热分解，分解后的产物的摩尔体积大于分解前的反应物摩尔体积，从而可补偿材料的烧结收缩。如用蓝晶石作防缩剂时，加热到约1300～1400℃。蓝晶石会热分解成 $3AlO_5 \cdot 2SiO_2$ 和 SiO_2，可产生约10%～12%的体积膨胀效应。

2）高温化学反应法　加入的防缩材料，经高温化学反应后，新相的摩尔体积大于原反应相的摩尔体积、从而可补偿烧结收缩，如在铝-镁或镁-铝浇注料中，加入适当比例的 α-AlO_3 粉和 MgO 粉，借助于 Al_2O_3 与 MgO 高温反应生成尖晶石（$MgAl_2O_4$）产生的体积膨胀效应而弥补烧结收缩。

3）晶型转化法　加入在加热过程中能产生晶型转化的材料；借助于转化后的晶体的摩尔体积大于转化前的摩尔体积来补偿烧结收缩，如在硅酸铝质浇注料或可塑料中，加入适量的硅石粉，借助石英转变成磷石英或方石英可产生约12%或17.4%的体积膨胀效应，而使烧结收缩得到补偿。

4 不定形耐火材料的粒度组成

不定形耐火材料制备工艺中，控制粒度分布（组成）是控制产品质量的极其重要的措施之一。粒度级配的合理与否，不仅影响着材料的作业性能，如流变性、可塑性、涂抹性、铺展性、附着率（或回弹率）等，而且也影响着制成衬体后材料的物理性能，如气孔率、体积密度、透气性、力学强度、弹性模量等、进而影响着材料的最终使用性能，如抗热振性、抗熔体的渗透性和侵蚀性、耐磨性和耐冲刷性以及高温下的结构强度等。

4.1 颗粒级配理论简介

不定形耐火材料集料的粒度级配有两类形式，即不连续（间断）的粒度堆积和连续的粒度堆积。

不连续粒度堆积是将由几级间断的粒度（可以是几级不同粒度的单分散颗粒料，也可以是几级粒度（粒径）范围很窄的不同粒级的颗粒料）的堆积。

连续粒度堆积是指由连续粒度分布的颗粒的堆积。

不连续（间断）粒度的颗料堆积理论是 Furnas 最早提出的。该理论认为：由几级粒度组成的堆积，如由三级粒度组成的堆积，其中颗粒应恰好填入粗颗粒堆积形成的空隙中，而细颗粒恰好填入粗中颗粒形成的空隙中，由此可构成最紧密堆积。如果由多级粒度组成，加入越来越细的颗粒时，便可使气孔率越来越接近于零。但构成这种粒度分布时，各级颗粒量要形成几何级数。之后，他将多粒级的表达式推广到连续分布的计算中去，此方程式如下：

$$CPFT/100 = (r^{\lg D} - r^{\lg D_s}) / (r^{\lg D_L} - r^{\lg D_s}) \qquad (8.7\text{-}1)$$

式中，CPFT 为某一粒级（D）以下累计百分数；r 为相邻两粒级的颗粒量之比；D 为颗粒粒度（尺寸）；D_s 为最小颗粒粒度；D_L 为最大颗粒粒度。

Furnas 方程中以 D 与 CPFT 的关系在对数坐标轴上（lg-lg图）作图时，其粒度分布为曲线分布如图8.7-2所示，图8.7-2中的 $K = D_s/D_L$。

连续粒度的颗粒堆积理论是 Andreassen 提出的。他提出的颗粒分布方程如下：

$$CPFT/100 = (D/D_L)^q \qquad (8.7\text{-}2)$$

式中，q 为粒度分布系数，其他符号所代表意义同前。其粒度分布曲线如图8.7-3所示。

同 Furnas 方程比较可以看出：Andreassen 方程中无最小颗粒粒度限制，即最小颗粒尺寸是无限制的，而真实的颗粒料粒度分布是有限制的。因而有人对此提出不同意见。为了处理 Andreassen 方程中的无最小粒度限制问题，Dinger 和 Funk 根据 Furnas 的有限分布方程（有最大粒度 D_L 和最小粒度 D_s 的限制，经过数学推理和处理，对 Andreassen 方程进行了修正，提出了 Dinger-Funk 方程式：

$$CPFT/100 = (D^q - D_s^q) / (D_L^q - D_s^q) \qquad (8.7\text{-}3)$$

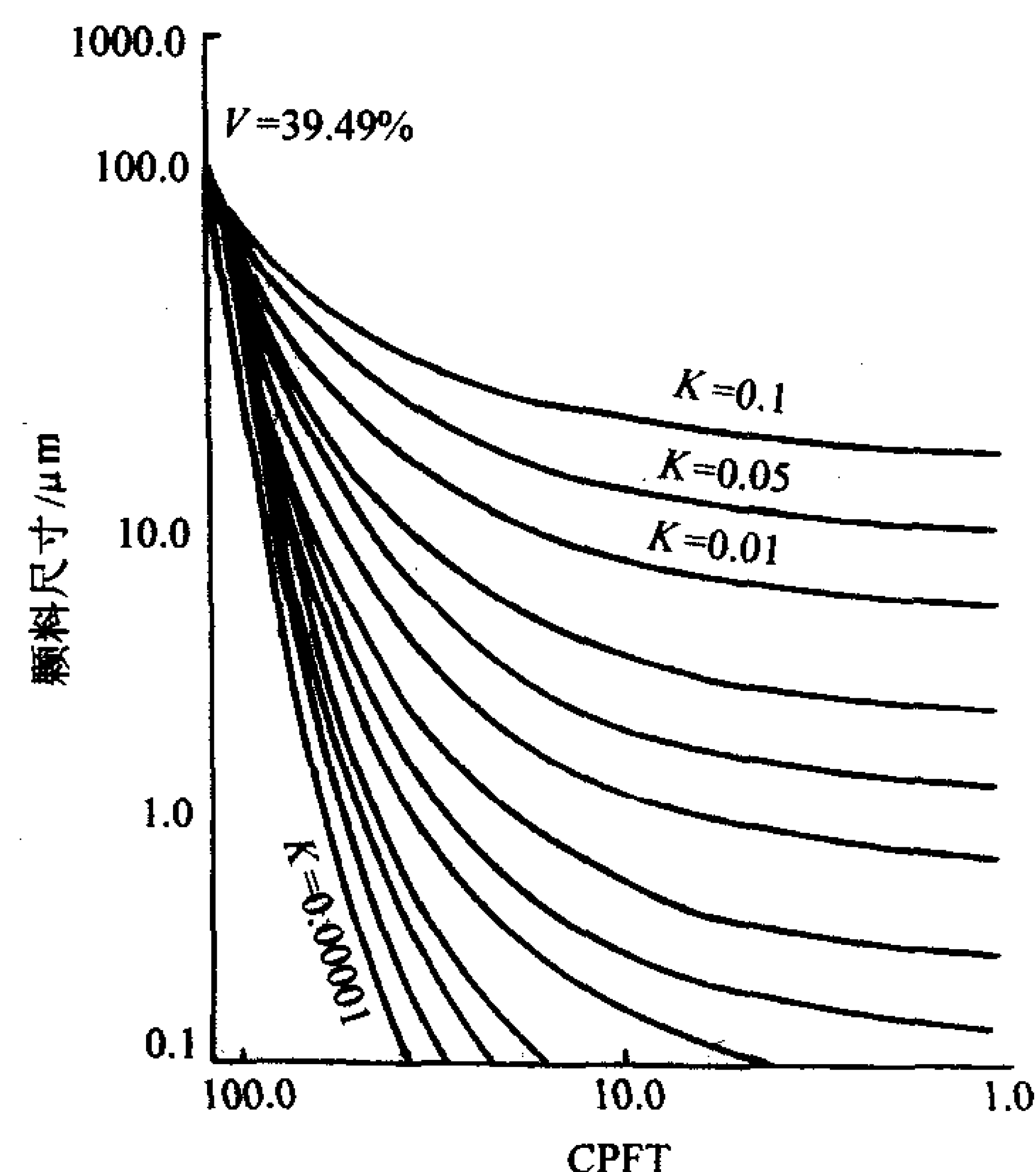


图8.7-2　Furnas 粒度分布

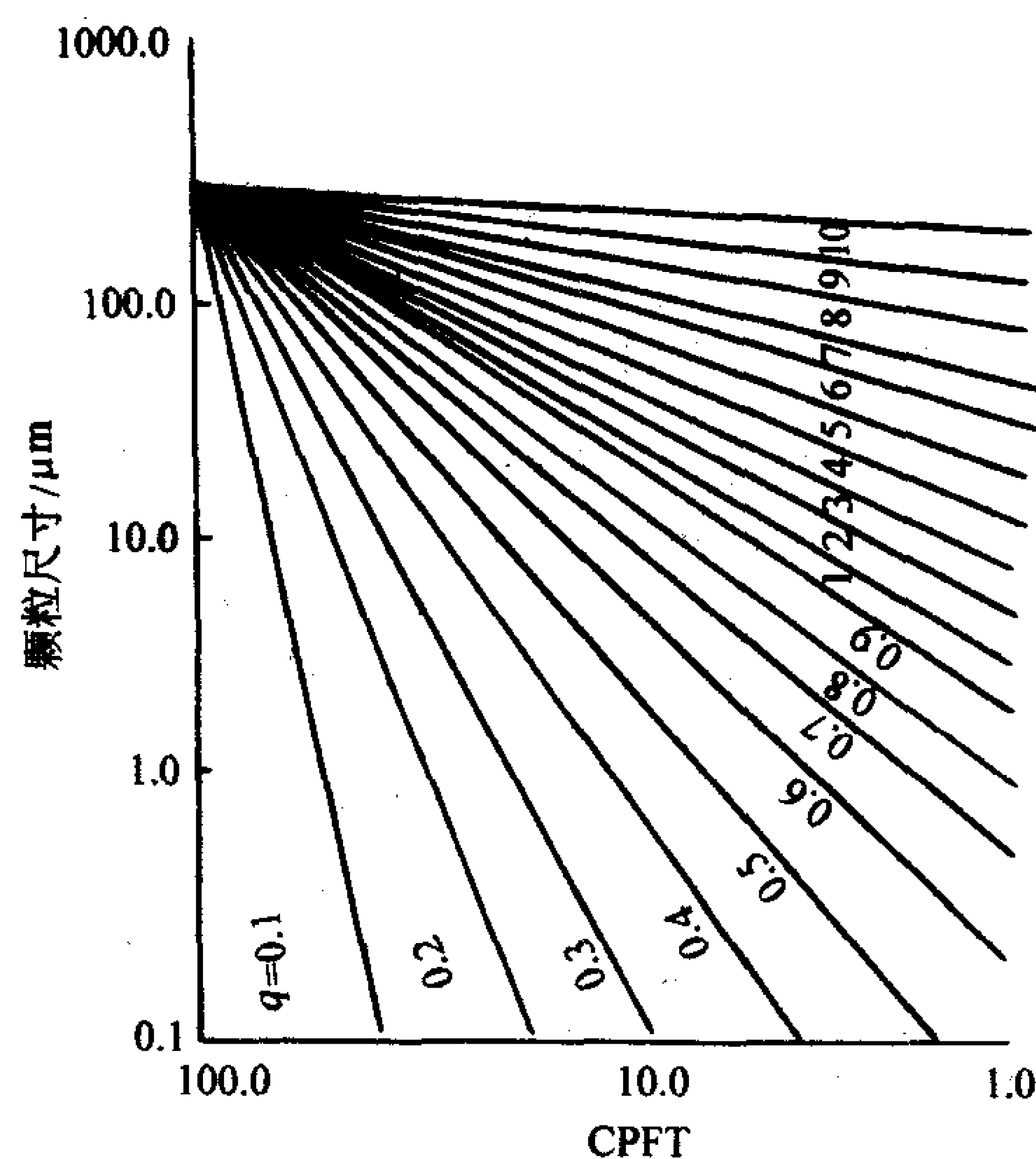


图8.7-3　Andreassen 粒度分布

从方程（8.7-3）看出，当 $D_s \to 0$ 时，Dinger-Funk 方程与 Andreassen 是一样的。图8.7-4为 Dinger-Funk 和 Andreassen 粒度分布对比图，图中 D_L 和 q 为常数。可以看出：当 D_s 越小时，两方程的粒度分布曲线越接近。

从图8.7-4可看出：Dinger-Funk 方程用 CPFT 对 D 在lg-lg坐标轴上作图，其粒度分布为曲线状，与实际颗粒粒度分布接近，但计算起来略为麻烦些。而 Andreassen 方程用 DPFT 对 D 在 lg-lg 坐标轴上作图时、其粒度分布为直线，q 值为直线的斜率、简单且易于采用。

4.2 粒度组成的控制

不定形耐火材料的粒度组成是随其施工方法的不同而

异，既要考虑材料的堆积密度，又要考虑作业性能。过去粗放的颗粒粒度组成一般分为粗（>1.5 mm）、中（1.5～0.074 mm）、细（<0.074 mm）三级。捣打法施工的材料的颗粒度组成中，其粗、中、细比例一般采用40:20:40（或40:25:35），而浇注法（振动浇注法）则采用40:30:30（或40:35:25），但现在已趋向于采用多级颗粒级配，并采用上述颗粒堆积理论来指导不定形耐火材料颗粒级配。

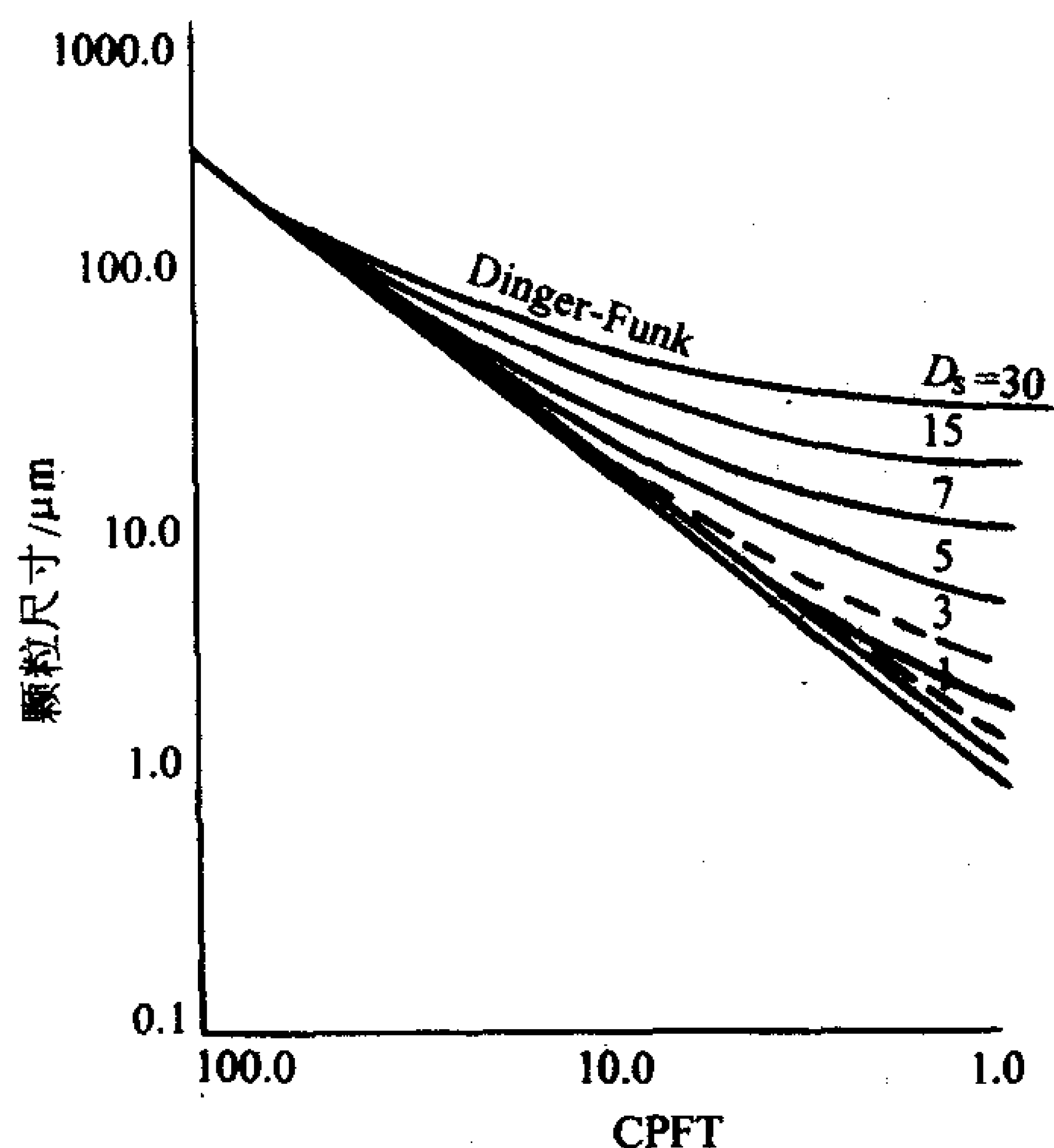


图 8.7-4 Dinger-Funk 和 Andreassen 粒度分布
（D_L=300，q=0.8，D_s=30，15，7，5，3，……，0.03）

当今在配制不定形耐火材料时，最广泛采用的是 Andreassen 粒度分布方程，如果有最小粒径限制时也有采用 Dinger-Funk 粒度分布方程，但不管采用那个方程，最主要的是控制粒度分布系数 q 值。根据所确定的 q 值来调整不同粒度范围的颗粒度组成比例。而 q 值的大小则是根据作业性能（流变性能）和使用性能的要求通过试验来确定的。

在不定形耐火材料中，对颗粒级配要求较严格的是浇注耐火材料。而在浇注料中，自流或泵灌浇注料比振动的浇注料对颗粒级配的要求更为严格。对自流型或泵灌型浇注料，一般要求最大临介粒度为 5 mm，其 q 值应控制在 0.21～0.26 之间，大于 0.26 时自流性的变差。而对振动型浇注料，其最大临介粒度可放宽至十几毫米，其 q 值允许在较大范围内波动，一般为 0.26～0.35，但随着 q 值的不同，其物理性能会有显著的差异，须根据使用要求来确定。

5 不定形耐火材料的作业性能

评估不定形耐火材料施工操作难易程度的性能称为作业性能，也称施工性能。作业性能的好坏直接影响施工效率和施工体质量。好的作业性能应当指材料能够在较省力省时的情况下完成施工，并可获得较好的施工体质量。但对不同状态的材料采用不同的施工方法，有其不同的作业性能要求，如对浇注料要求具有较好的流动性，对塑料要求有较好的可塑性、而喷射耐火材料则要求具备较好的附着率等。因此不定形耐火材料的作业性能包括有和易性、稠度、触变性、流动值、铺展性、可塑性、附着率、马夏值、凝结性和硬化性等。

5.1 和易性

衡量不定形耐火材料干混合料加水（或液状结合剂）搅拌混合达到均匀时的难易程度称为和易性。混合料的和易性与材料的性质、粒度组成和拌和液体的黏度有关。难拌和的混合料拌和时需较大的混合能，尤其是加入黏度较高的液状结合剂拌和时，需要用高功率的搅拌机来拌和。反之，易拌和的混合料拌和时，所需的混合能较小、所需的搅拌机功率也小。因此，根据搅拌时输入搅拌机的功率大小可以判断和易性的难易。现在已有一种新型的测定不定形耐火材料流变特性的流变仪，通过测定其混合能的大小来评估和易性的难易程度。

不定形耐火材料的和易性通过调整其颗粒度组成（骨料与粉料比例、粉料细度等）和加入分散剂（减水剂）可改善其和易性。另外，骨料颗粒形状对和易性也有较大影响。不规则形状的骨料，如片状、柱状、尖角状等颗粒，搅拌混合时，摩擦阻力大，和易性差。而球状或近球状颗粒，混合时摩擦阻力小，和易性较好。

5.2 稠度

评估浆体状不定形耐火材料（如耐火泥浆、压注耐火材料、耐火涂料等）流动性的标准称为稠度。流动性越大、稠度越小。浆体的流动性与浆体（固体粉料-水系悬浮液）中的固体/液体之比有密切关系，固/液比越大、浆体的流动阻力也越大、自由流动值也就越低。除固/液比的影响因素外，固态粉料的粒度分布、固体粒子的形态、调和液的黏度以及添加剂（分散剂或解胶剂）的性质与加入量也有密切关系。其中尤其是分散剂（或解胶剂）的性质与加入量影响较大，不同性质的固体粉料应选用不同性质的分散剂（或解胶剂）。

稠度的测定比较简单，中国冶金工业标准（YB/T 512—93）中耐火泥浆稠度试验方法是采用一定质量的铝质圆锥体自由沉入装在一定容积的容器中浆体内的深度来衡量其稠度。而 YB/T 5202—93“致密耐火浇注料稠度测定和试样制备方法”是将浆体倒入固定体积的容器中，测定浆体从容器下部固定直径的出料口流出的时间来相对评估其稠度，流出时间越短其稠度越小。

5.3 流动性（流动值）

衡量耐火浇注料震动浇注或自流浇注施工难易的一个技术指标是用流动值来表示。流动值越大的浇注料、越易于充填模型和表面摊平，也越易获得均匀结构的施工体、施工方便。因此流动值是浇注料的一个很重要的作业性指标。

但影响浇注料流动值的因素很多，包括浇注料的粒度分布、骨料的颗粒形貌、分散剂的性质与加入量、加水量和混合搅拌工艺等。其中粒度分布和分散剂的性质为主要影响因素。浇注料的粒度分布是通过粒度分布系数 q 值来控制，震动施工的浇注料粒度分布系数 q 值一般取 0.26～0.35，而自流施工的浇注料一般 q 值取 0.21～0.26。分散剂要根据浇注料基质的粉料组成来选择，有用无机电解质类分散剂，也有用有机高分子表面活性剂，加入量一般为 0.05%～0.2%。

浇注料流动值的测定多数是采用跳桌测定仪来测定。此测定法是：先将一只高为 60 mm、上口内径为 70 mm、下口内径为 100 mm 的截头圆锥筒置于跳桌的带同心圆刻度的玻璃板桌面上，然后将拌和好的浇注料倒入截头圆锥筒内，表面抹平后，抽去圆锥筒，以每秒一次的速度上下跳动 15 次后，从相互垂直的两个方向测定浇注料在玻璃板上铺展的直径，取其平均值 D_{mean}，按下式计算流动值 $f.v$。

$$f.v=\frac{D_{mean}-100}{100}\times100\%$$

对自流浇注料来说，其流动值测定步骤与上述相似，只是不予以跳动振动，抽去圆锥筒后，待浇注料自流铺展 2～3 min后，再测定其铺展后的直径，计算方法相同。

5.4 铺展性

衡量泥浆状或泥膏状耐火材料（耐火泥浆、耐火涂抹料）用抹刀涂覆于耐火制品或耐火砌体表面上的难易程度的

指标称为铺展性。对这类浆状或膏状耐火材料一般要求具有一定的黏塑性，以使涂覆材料在抹蔓过程中既易于均匀铺展开又不发生干涸（保水性好）或流淌。

这类浆状或膏状耐火材料铺展性的好坏主要是靠外加剂来调节，所用的外加剂有增塑剂、保水剂等，如塑性黏土、羧甲基纤维素、甲基纤维素钠盐、木质素磺酸盐、糊精、硅溶胶等，其中羧甲基纤维素、甲基纤维素既具有增塑作用又具有保水作用。

铺展性的好坏目前尚无确切的测定方法，多数以施工者的感觉为准，但对耐火泥浆来说、是以涂覆于砌体上的泥浆允许来回揉动的时间来衡量铺展性的好坏。中国冶金工业标准 YB/T-5122—93“耐火泥浆黏结时间试验方法”中规定，用稠度为 320 ~ 380 的耐火泥浆，涂覆于 230 mm × 114 mm 的标准砖面上，并在砖面上放上直径为 3 mm 的两根隔离棒（平行放、间距为 170 mm），再在其上面重叠放上一块标准砖，对上面的砖作来回揉动，直至不能揉动时的时间为黏结时间，此时失去铺展性。

5.5 可塑性

块状耐火泥料在外力作用下，能产生形变而不开裂或溃散、外力解除后能保持变形后的形状称为可塑性。可塑性是用可塑性指数表示。可塑性指数是衡量材料的可塑性或材料施工难易程度的一个很重要指标。

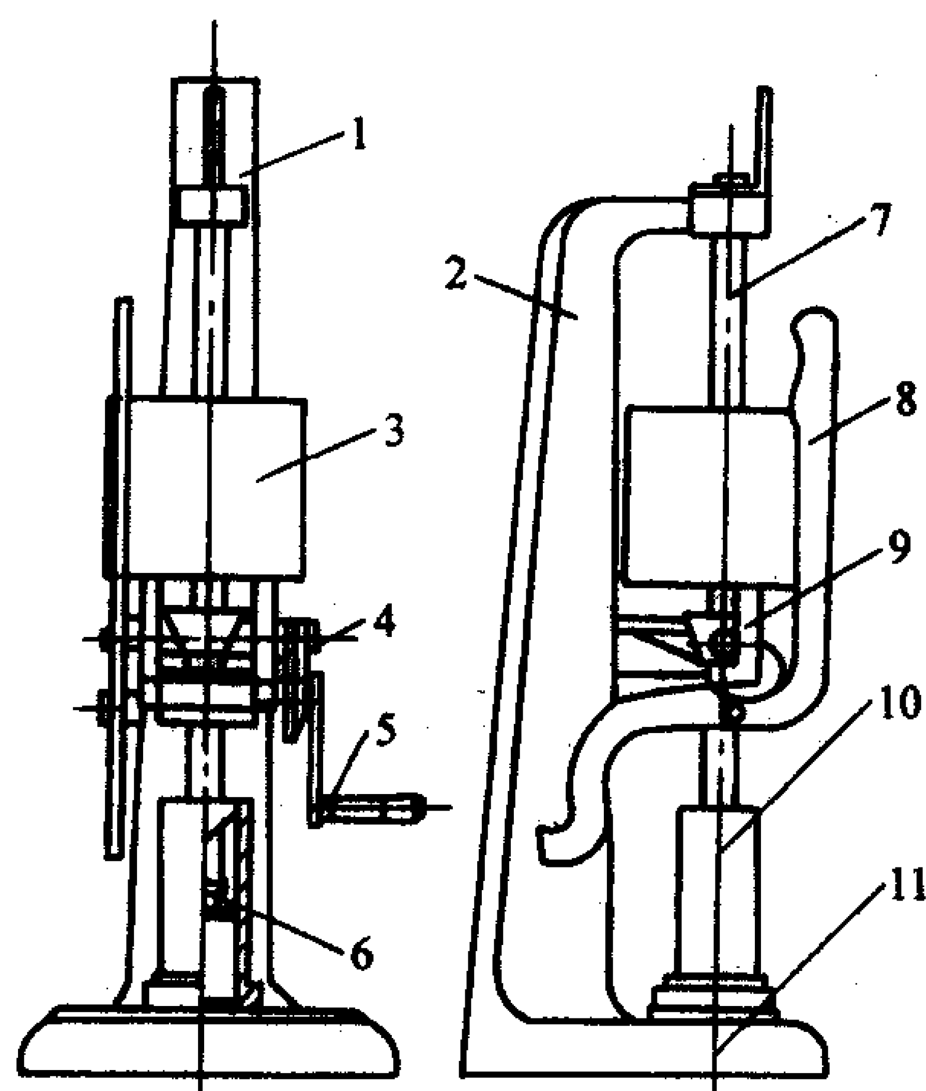


图 8.7-5 可塑性指数测定仪
1—刻度尺；2—支架；3—锤头；4—凸轮；
5—手柄；6—压头；7—可动部件（竖轴等）；8—扳手；
9—支承块；10—成型筒；11—支架底板

不同的材料（如可塑性黏土和耐火可塑料）是用不同的专用仪器和测定方法来测定其可塑性指数。中国冶金工业标准 YB/T 5119—93“黏土质和高铝质耐火可塑料可塑性指数试验方法”中所用的仪器如图 8.7-5 所示。试验程序为：先按标准方法规定在测定仪上将可塑料制成直径为 50 mm，高为（50 ± 2）mm 的试样，然后将试样放在仪器的垫座上，测取受冲击前试样的高度 L_0（mm），经受仪器上的重锤冲击 3 次后，测取受冲击后试样的高度 L 值。再按下式计算可塑性指数 W_a（%）：

$$W_a(\%) = \frac{L_0 - L}{L_0} \times 100\%$$

按此法测定，一般要求耐火可塑料的可塑性指数在 15% ~ 40% 之间较合适。影响耐火可塑料的可塑性指数的因素比较多，但主要影响因素有：①可塑泥料中粗骨料（> 100 μm）和细粉（< 100 μm）之比，一般是随着细粉含量的提高可塑性增大，同时随着细粉的细度的提高而增大。这是因为细度的提高，粒子间的接触点增多，易于发生位移所致；②固-液相之间的体积比，可塑料的水含量有一定范围，随粉料的性质不同一般波动在 9% ~ 13%（质量）之间，水分含量太低或太高均难以获得合适的可塑性指数。水在可塑料受外力作用时起着一定的润滑作用，又可在变形后的可塑料中的粒子间形成“液桥”，在粒子间的范德华引力和毛细管力的作用下保持变形后的可塑料形状；③增塑材料（如塑性黏土）或增塑剂的性质与加入量，一般要求增塑材料具有适当的保水性能（吸水率），和在集料颗粒之间起着润滑作用。

5.6 附着率

通过喷射机将喷射耐火材料喷射到受喷涂的衬体上的附着量，以百分率计算称为附着率，相反，也可以其未附着的失落量所占的百分率来计算，则称为回弹率。附着率是喷射耐火材料的一个很重要的作业性指标。附着率越高，回弹率越低，喷涂效果越好。

影响喷射耐火材料附着率的因素很多，主要有以下几方面。①喷射料的粒度组成：骨料与基质（粉料）之比要适当，基质含量要足以将骨料颗粒包埋住，喷射时粗骨料能“软落陆”于基质中，否则骨料易脱落，一般骨料与基质之比为 60:40。而且粗骨料的最大粒度不宜过大，一般以8 mm为宜，含量以小于 20% 为宜，粗颗粒含量过多易导致回弹脱落。②基质料的流变学性质：由细粉与水（或液状结合剂）组成的泥料应当是一种黏－塑性泥料，具有一定的屈服值，受喷射气流和喷射料的冲击时只发生塑性变形，而不发生流淌，因此需加入增塑剂或絮凝剂来调节。③喷射气流的压力与流速：作为喷射料的载体气流的压力与流速要适当，过大气压产生过大的冲击力易引起喷射料的回弹相反，过小的气压难以使喷射料形成致密的喷涂层，也容易发生脱落。④喷射施工的操作：喷嘴与受喷面的距离要适当，一般为 0.8 ~ 1 m，喷枪要与受喷面形成直角，否则都会使附着率降低。⑤受喷衬体的表面性质与状态：喷射喷补料时，受喷衬体表面越粗糙越易黏附。而喷射喷涂料时，受喷炉壳上应有适当的锚固件（锚固钉或龟甲网），以增强喷涂层结构强度。

5.7 马夏值

衡量高炉出铁口炮泥作业性能的特性值称为马夏值。此值是用图 8.7-6 所示的马夏（marshall）试验机测定的。测定时，对置于马夏试验机中的模型内的炮泥（可塑性泥料）进行挤压，使泥料通过模型下部一定直径的出料口挤出时的压力为马夏值。以 MPa 表示。该模型相当于实际泥枪的缩小模型。

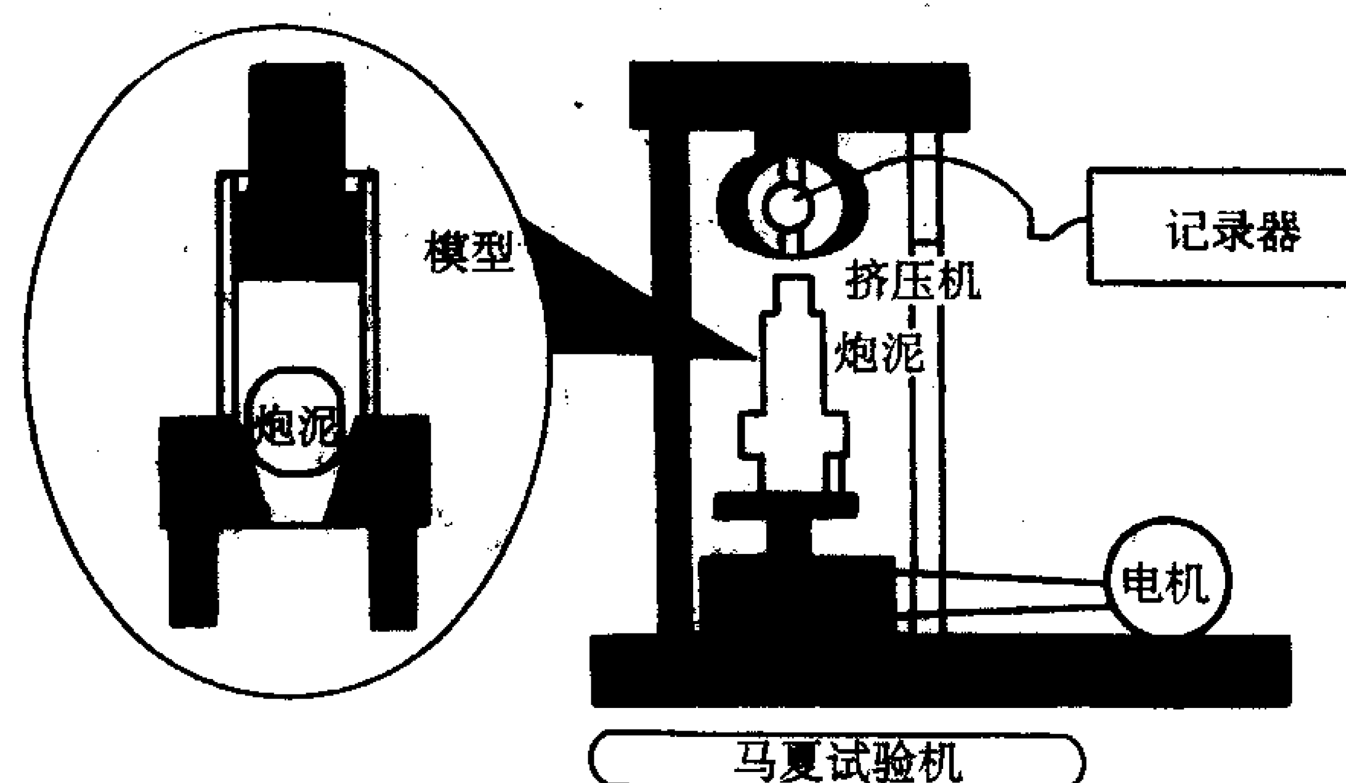


图 8.7-6 炮泥作业指数测定仪器

炮泥的马夏值是随炮泥的作业性（黏－塑－弹性体）不同而波动，一般高炉炮泥的马夏值是根据泥枪的挤压力来确定，波动在 0.45 ~ 1.4 之间。对炮泥的作业性的基本要求

是：①要有良好的可塑性，挤出的泥柱不发生断裂或松散，并在出铁孔内测壁能形成泥包；②良好的润滑性，能稳定挤入出铁孔内，不发生梗阻；③在出铁孔内能发生适当的烧结、并具有一定的抗侵蚀性和抗冲刷性，以保护铁孔内侧的衬体。因此炮泥的配料组成中需要加增塑剂、润滑剂和助烧结剂。

5.8 触变性

浆体状或含浆体的不定形耐火材料（如耐火浇注料），在外力（搅动或震动）作用下，能发生流动和摊平，而静置后不再流动（或处于凝胶状态）特性称为触变性。对耐火浇注料来说，在一定时间内（凝结发生之前）这是一个可逆过程，也是评估浇注料作业性的重要性能之一。

耐火浇注料的触变性好坏（或难易）主要由其基质的触变性好坏来决定。基质是由粉料－水体系构成的，此体系用转筒式黏度计测得的剪切速率 γ 与剪切应力 τ 之间的关系有如下特点：①随着剪切速率 γ 的升高，剪切应力 τ 也随之升高，到达某一确定值后，逐渐降低剪切速率，其剪切应力也相应下降，将 γ 与 τ 的关系绘制在 $\gamma-\tau$ 座标图上，可以看出其上行路线与下行路线并不重合，形成一个月牙形的圈，此圈称为“滞后圈”，如图 8.7-7 所示；②此“滞后圈”的面积越大表示越难触变，越小触变性越好。

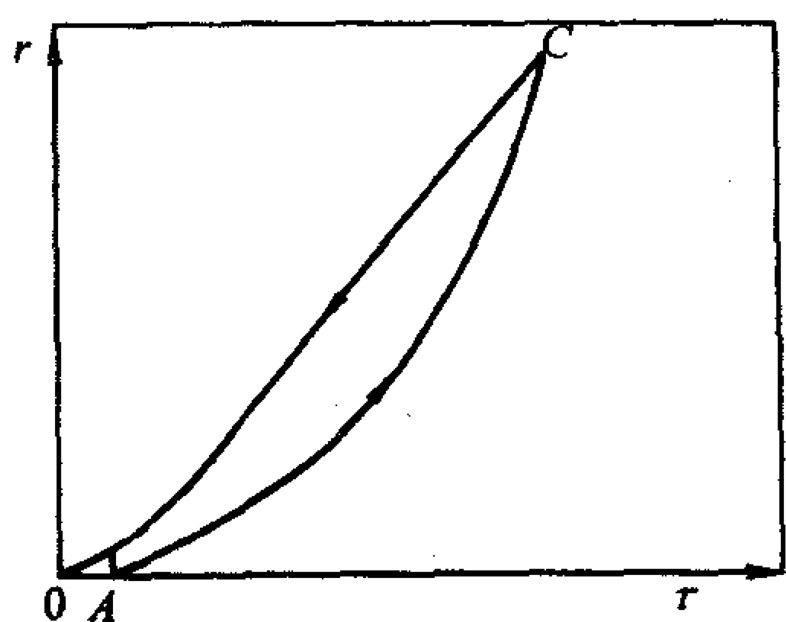


图 8.7-7 具有触变性能的体系的流变曲线

在不定形耐火材料中，除耐火浇注料外，耐火泥浆，耐火涂料，耐火压注料等都具有触变特性。为了改善不定形耐火材料泥料的触变性，一般可加入少量的分散剂或解胶剂。

5.9 凝结性

不定形耐火材料加水或液状结合剂拌合后，拌和料逐渐失去触变性或可塑料而处于凝固状态的性质称为凝结性。经历这一过程所需的时间称为凝结时间。拌合料开始由黏－塑性体或黏－塑－弹性体转变成塑－弹性体的时间为初凝时间，由塑－弹性体变成为弹性体的时间为终凝时间。

含粗骨料的不定形耐火材料目前尚在统一的凝结时间的测定标准。但基质部分的凝结时间可使用我国国家标准“水泥浆的凝结时间测定法 GB 146”规定来测定。测定时可将骨料（> 100 μm）颗粒筛去，用粉料（含结合剂）加水或加液状结合剂与促凝剂组成的拌合料来测定，即将调成标准稠度的浆体（拌和料）装入维卡仪（凝结时间测定仪）的试模内，按标准规定的操作程序反复测定由加水拌合起至维卡仪上的测定指针沉入浆体中直到距离模底板为 0.5～1.0 mm 时，所需时间为初凝时间，而测试指针沉入浆体中距上表面不超过 1.0 mm 时所需时间为终凝时间。

对耐火浇注料来说，为了满足施工作业时间的要求，一般要求初凝时间不得早于 40 min，而终凝时间不得迟于 8 h，但对喷射耐火材料来说，却要求凝结时间越短越好，如湿式喷射料，要求喷到受喷面上后能立即发生闪凝，以防止喷涂层发生脱落或倒塌。

5.10 硬化性

不定形耐火材料加水或液状结合剂拌和成型后，经过一定时间养护或加热烘烤固化而产生强度的性质称为硬化性。出现硬化作用的原理在于发生水化反应产生水化物、或发生化学反应生成胶结物、或发生凝聚作用生成团聚体，或发生缩聚反应生成聚合物将集料颗粒胶结在一起而硬化。

硬化过程从流变学上来看，实际上即材料由黏－塑性体或黏－塑－弹性体转变成弹性体的过程，需要有一定的时间，因此一般用经不同时间养护或经不同温度烘烤后的强度来表示硬化性。

不定形耐火材料发生硬化作用是有条件的：在常温水中或潮湿条件下养护发生硬化的称为水硬性材料，在常温干燥条件下养护而硬化的称为气硬性材料；而在加热烘烤时才能发生硬化的称为热硬性材料。采用不同性质的结合剂其所需要的硬化条件是不同的，如用铝酸钙水泥作结合剂的浇注料，一般要在潮湿环境下养护，用磷酸盐或水玻璃结合剂的浇注料，要求在干燥的环境下养护；而用有机树脂类作结合剂的捣打料或热修补料，要求在加热烘烤（约 200～300℃）条件下才能发生硬化。

6 耐火浇注料

由耐火集料、结合剂和外加剂组成的混合料，加水（或液状结合剂）调和成可用浇注法施工的泥料称为耐火浇注料。与其他不定形耐火材料的区别在于，耐火浇注料施工后具有一定的凝结和硬化时间，因此浇注成型后需经过一定时间的养护方可脱模、之后再经过适当时间的自然养护即可投入烘烤使用。

耐火浇注料本身按其作业性能又可分为振动浇注料和自流浇注料。振动浇注料是一类触变性泥料，是具有一定的屈服值的宾汉体泥料。施工时需施加外力（震动力）以克服屈服应力方可使泥料产生流动而充填模型，因此也可称为触变性浇注料。而自流浇注料是一类屈服值很小的宾汉体泥料，施工时无需施加外力（震动力），依靠自重和位能差即能流动，并自动充填模型和自动摊平的泥料，此类浇注料便于采用泥浆泵，通过橡胶软管泵送进行施工，因此也可称为泵灌浇注料。同时此类浇注料也可在泵送管道的出口处按装喷嘴，在喷嘴处加入闪速絮凝剂，进行喷射施工，这种浇注料也有称为喷射浇注料。

耐火浇注料按其所采用的集料（骨料和粉料）的体积密度不同，可分为重质（致密）浇注料，体积密度一般 > 2.0 g/cm³，中重质浇注料，体积密度 1.0～2.0 g/cm³，和轻质浇注料，体积密度 0.4～1.0 g/cm³。

按所采用的结合剂的性质与结合机理不同，可分为水化结合浇注料（如铝酸钙水泥、硅酸盐水泥结合浇注料），化学结合浇注料（如磷酸盐，钠、钾硅酸盐结合的浇注料），凝聚结合浇注料（如 SiO_2、Al_2O_3 等微粉结合的浇注料）和水化－凝聚结合的浇注料（如铝酸钙水泥加 SiO_2 微粉结合的浇注料）。

按所用集料的化学成分和性质不同、可分为黏土质、高铝质、硅质、镁质（碱性）、铝镁质、镁铬质、镁锆质、碳化硅质等浇注料。按集料的主晶相成分又可分为莫来石质、刚玉质、锆刚玉质、锆莫来石质等浇注料，还有按氧化物与非氧化物复合名称而命名的浇注料，如 Al_2O_3-SiC 质、Al_2O_3-SiC-C 质、钢纤维增强浇注料等。但一般为了确切表明浇注料的性质，是以所采用结合剂名称和主体集料的名称结合在一起而命名的，如铝酸钙水泥结合刚玉质浇注料，磷酸盐结合高铝质浇注料等。

耐火浇注料的制备工艺比较简单，它是将按一定粒度级

配的骨料和粉料、结合剂和外加剂拌和在一起，使用时加水调和成具有一定触变性或自流性的泥料，之后即可进行浇注施工。但对作业性能要求不同，其耐火集料的粒度组成也有所差异。按 Andreassen 粒度分布方程 [CPET/100 = $(D/D_L)^q$]，振动浇注料的粒度分布系数 q 值可以取大些，一般为 q = 0.26 ~ 0.35。而自流浇注料的 q 值应取 0.21 ~ 0.26 之间，这是因为振动浇注料是靠外力作用使浇注料内的骨料颗粒产生紧密堆积，堆积之后的颗粒间隙由基质（粉料 - 水悬浮液）来充填，因此 q 值可以大些，也即骨料比例可以适当多些。而自流浇注料是靠基质的自流性在位势差的作用下产生流动而充填模型，骨料是埋在基质中靠基质来拖动骨料产生流动，骨料颗粒间不能紧密接触，否则流动阻力大而难产生自流，因此 q 值要小些，也即骨料比例相应要小些，一般情况下自流料的粒度组成为大于 1 mm 35% ~ 40%、1 ~ 0.045 mm 15% ~ 30%，小于 0.045 mm 35% ~ 40%。

6.1 铝酸钙水泥结合浇注料

以铝酸钙水泥为结合剂，与具有一定颗粒级配的耐火集料和外加剂配制成的可浇注成型的混合料称为铝酸钙水泥结合浇注料。此混合料经加水拌和、振动浇注成型（或自流成型）、养护和烘烤后即可直接投入使用。此类材料既可以在工业炉上直接浇注成整体内衬，也可预制成砌块砌筑于工业炉内使用。根据工业炉使用条件，可选用不同纯度与等级的铝酸钙水泥与相适应的耐火集料来配制此类浇注料。

制备铝酸钙水泥结合的浇注料所用的铝酸钙水泥有两类：一类为普通铝酸钙水泥，是用天然高铝矾土与石灰石原料，按一定比例配合，经磨细、成球、煅烧而制成，其化学成分为 Al_2O_3 53% ~ 66%，CaO 24% ~ 37%；另一类为纯铝酸钙水泥，是用工业氧化铝与石灰石为原料按一定比例配制，经煅烧或电熔而制成的，其化学成分为 Al_2O_3 71% ~ 80%，CaO 18% ~ 26%。此两类铝酸钙水泥的化学成分和相组成如表 8.7-1 所列。

表 8.7-1 铝酸钙水泥化学成分与相成分

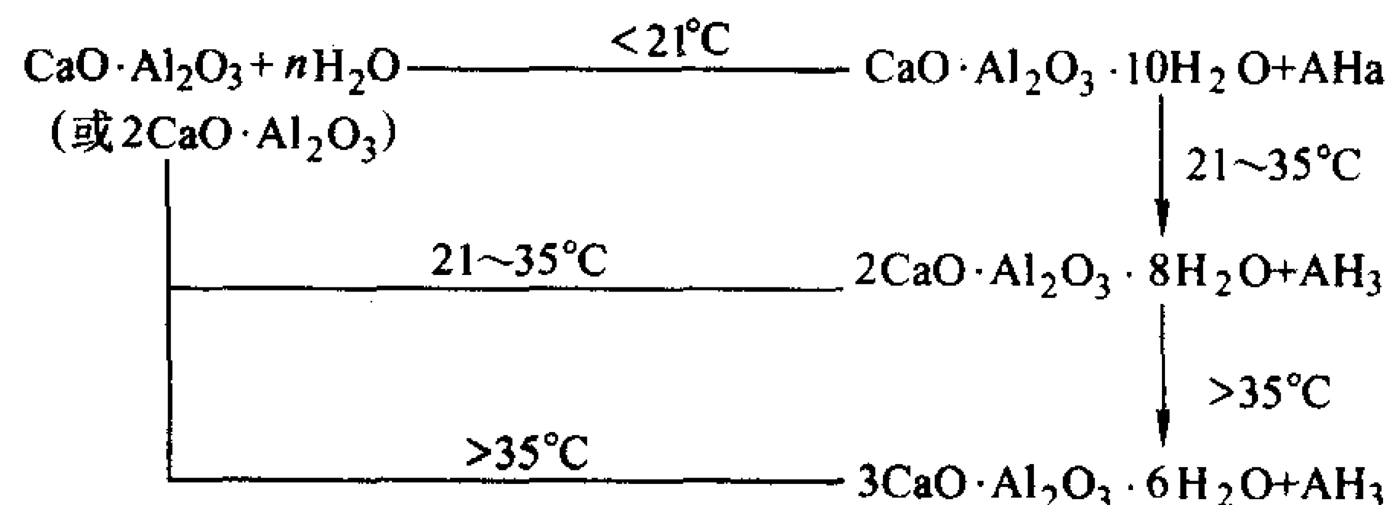
类型		化学成分/%				相组成
		SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	
普通铝酸钙水泥	Ⅰ级	3 ~ 4	62 ~ 66	24 ~ 27	< 1.5	$CA_2 \cdot CA \cdot C_2AS$
	Ⅱ级	4 ~ 5	58 ~ 62	23 ~ 31	< 2.0	$CA \cdot CA_2 \cdot C_2AS$
	Ⅲ级	5 ~ 7	53 ~ 56	33 ~ 35	< 2.0	$CA \cdot CA_2 \cdot C_2AS$
纯铝酸钙水	CA ~ 70	< 0.1	71 ~ 73	20 ~ 23	< 0.1	$CA \cdot CA_2$
	CA ~ 75	< 0.1	75 ~ 76	23 ~ 26	< 0.1	$CA_2 \cdot CA$
	CA ~ 80	< 0.1	79 ~ 81	18 ~ 20	< 0.1	$CA \cdot CA_2 \cdot Al_2O_3$

表 8.7-2 为普通铝酸钙水泥的标号与其物理性能。

表 8.7-2 普通铝酸钙水泥标号与物理性能

标号	比表面积 $/m^2 \cdot g^{-1}$	耐压强度/MPa		抗折强度/ MPa		凝结时间/h	
		1d	3d	1d	3d	初凝	终数
425	> 4 500	26.0	42.5	4.0	4.5	约 1	≤8
525	> 5 500	46.0	52.5	3.0	5.5	约 1	≤8
625	> 6 500	56.0	62.5	6.0	6.5	0.5 ~ 1	≤6
725	> 7 000	66.0	72.5	7.0	7.5	0.5 ~ 1	≤6

铝酸钙水泥水化时生成的水化物是随养护温度不同而异。在 21℃ 以下养护时生成的水化物主要是 $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$（$CAH_{10}$）和铝胶（$AH_3$）、在 21 ~ 35℃ 之间主要是 $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$（$C_2AH_8$）和铝胶（$AH_3$），在 35℃ 以上时，主要是生成 $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$（$C_3AH_6$）和铝胶（$AH_3$），其反应如下：



在常温下只有 C_3AH_6 是稳定水化物，CAH_{10} 和 C_2AH_8 均为亚稳定水化物、随着时间延长或温度升高，它们均会转化为 C_3AH_6，这种转化会引起所结合的浇注料强度下降。其原因是：① CAH_{10} 和 C_2AH_8 为六方针状或片状水化物，而 C_3AH_6 为立方粒状水化物，C_3AH_6 结合强度不如 CAH_{10} 和 C_2AH_8；② CAH_{10}、C_2AH_8 和 C_3AH_6 的真密度分别为 1.72 g/cm^3、1.95 g/cm^3 和 2.53 g/cm^3，因此由 CAH_{10} 和 C_2AH_8 转化为 C_3AH_6 时胶结物相中空隙率增大，胶结物的结合面积下降，而导致强度下降；③氧化铝凝胶（Al_2O_3，aq）转变为结晶相时，也会出现真密度增大，所结合的浇注料空隙率增大，而使结合强度下降。

养护温度对铝酸钙水泥结合的浇注料强度影响见图 8.7-8 所示。通常在 20℃ 左右养护可获得较高的强度，低于此温度下水化不完全，强度很难达到最高值，高于此温度时（如 30℃），达到最高值后会出现强度倒退现象，其原因在于水化初期生成的 $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$ 或 $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$ 会逐渐转化成 $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ 所致。铝酸钙水泥结合浇注料成型后一般经过 1 ~ 3 h 就可达到初凝，6 ~ 8 h 后达到终凝，强度增长较快，养护 1 d 可达到极限强度的 60% ~ 80%，3 d 可达到 85% ~ 95%，7 d 后基本达到极限强度（见图 8.7-8）。

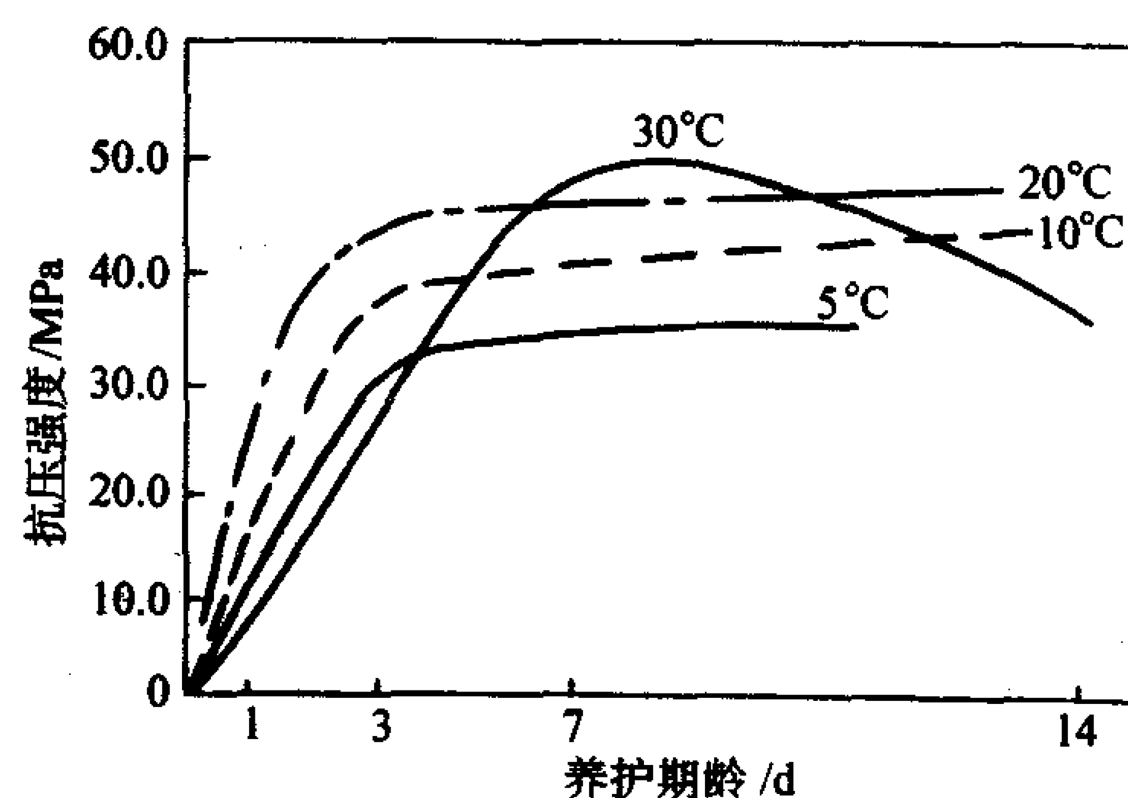


图 8.7-8 养护温度、期龄与强度的关系

铝酸钙水化物加热过程中会发生如图 8.7-9 所示的相变，也即会发生水化物脱水和分解而使水合键破坏，同时由低密度水化物转化成高密度新物相时，摩尔体积缩小，空隙率增大，因此经中温热处理后的铝酸钙水泥结合的浇注料强度会出现明显的下降。只有加热到高温（> 1250℃）时材料基质发生烧结，产生陶瓷结合后，冷态强度才会重新增大。

用黏土质，高铝质耐火集料配制浇注料时，一般采用普通铝酸钙水泥作结合剂，而用莫来石质、刚玉质耐火集料配制浇注料时，一般采用纯铝酸钙水泥作结合剂。浇注料的粒度组成可按 Andreassen 方程，取粒度分布系数 q = 0.26 ~ 0.35。浇注料的铝酸钙水泥加入量一般为 10% ~ 15%（质量）。在这类浇注料中也可用氧化硅微粉取代部分铝酸钙水泥，配制成高强度耐磨浇注料。分散剂一般采用聚磷酸盐、

柠檬酸盐或聚丙烯酸盐等。普通铝酸钙水泥结合的黏土质和高铝质浇注料的典型理化性能如表 8.7-3 所列。

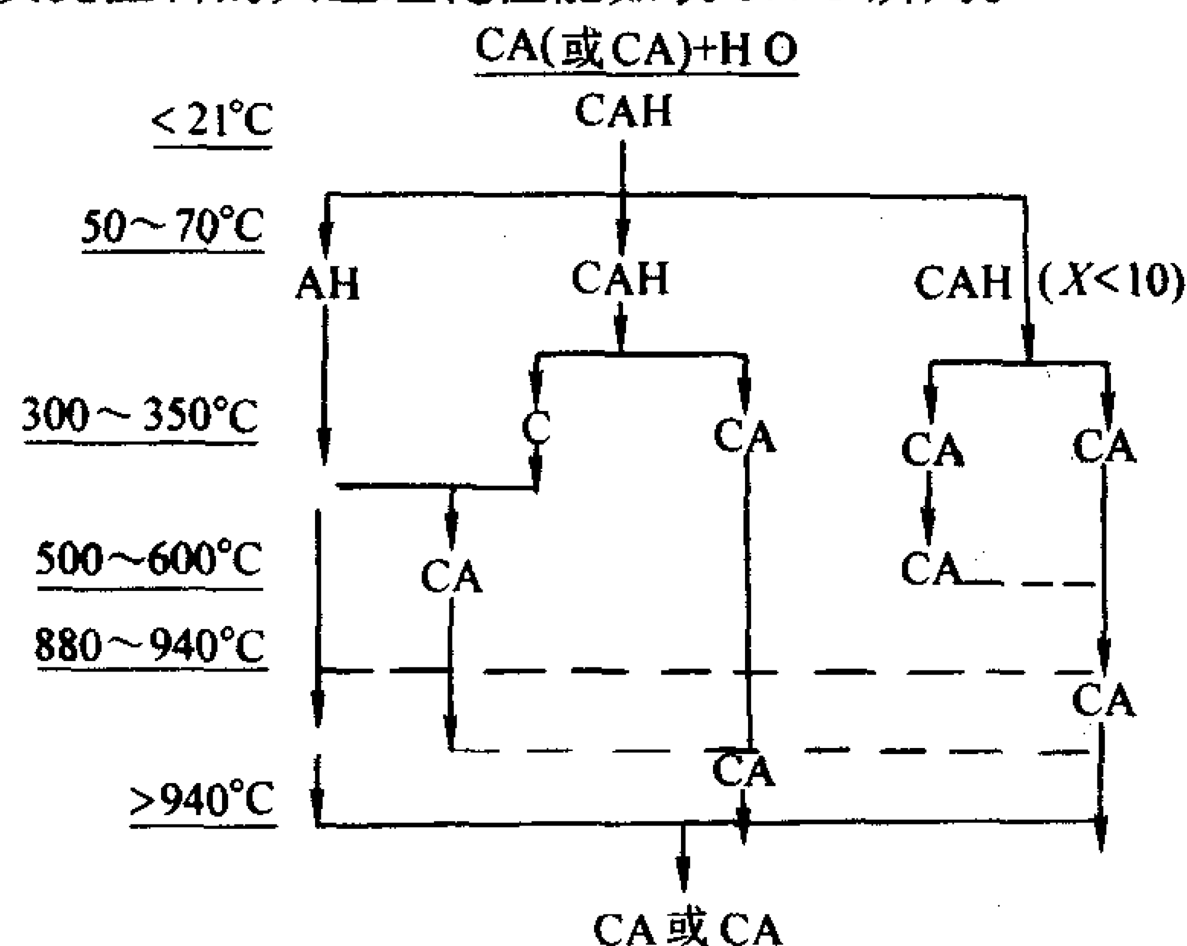


图 8.7-9 铝酸钙水化物加热过程中相变

表 8.7-3 普通铝酸钙水泥结合黏土质和高铝质浇注料性能

指标		黏土质	高铝质Ⅰ	高铝质Ⅱ
化学成分 /%	Al_2O_3	40~45	60~65	70~75
	SiO_2	35~40	23~30	15~20
	CaO	5~6	5~6	5~6
体积密度 /g·cm^{-3}	110℃×24 h	2.0~2.1	2.4~2.5	2.7~2.8
	1350℃×3 h	2.1~2.15	2.5~2.6	2.7~2.85
冷态抗折强度 /MPa	110℃×24 h	4.5~6	5~6	5.5~6
	1350℃×3 h	6~7	6.5~7.5	7~8
冷态耐压强度 /MPa	110℃×24 h	30~35	45~50	40~45
	1350℃×3 h	45~50	50~60	55~65
1350℃烧后线变化/%		+(0.1~0.3)	约(0.1~0.3)	约(0.1~0.5)
拌和用水量/%		10~12	10~12	10~12
使用温度/℃		1350	1450	1550

用纯铝酸钙水泥作结合剂时，一般用烧结或电熔刚玉作集料。这类浇注料的粒度组成和水泥加入量与普通铝酸钙水泥结合浇注料相似，但选用的纯铝酸钙水泥等级要根据使用条件来确定，一般多数采用 CA-70 或 CA-75 级水泥，因为这两级水泥中的快凝物相 CA 和慢凝物相 CA_2 比例较适中，凝结与硬化速度适当，性能比较稳定。用 CA-70 水泥作结合剂配制成的刚玉质浇注料，在常温下养护 3 d 后的耐压强度为 40~50 MPa；110℃·24 h 烘烤后的体积密度为 3.0~3.2 g/cm^3，气孔率为 18%~20%、耐压强度为 60~80 MPa线变化率为 0%；1500℃·3 h 烧后的体积密度为 2.9~3.05 g/cm^3，气孔率为 17%~19%，耐压强度为 60~80 MPa，线变化率为 +0.5%，其线变化率为正的，主要是水泥中的 CaO 与基质 Al_2O_3 反应生成六铝酸钙，产生微膨胀所致。

在不定形耐火材料中，铝酸钙水泥结合的浇注料使用范围最广。黏土质浇注料的使用温度为 1300~1450℃，一般用于作轧钢加热炉，各种热处理炉、锅炉、竖窑和回转窑预热带等的内衬。高铝质浇注料的使用温度为 1400~1550℃，可用于作各种热处理炉内衬和烧嘴，电炉出钢槽、石灰竖窑高温段、回转窑窑头、电厂锅炉等的内衬；刚玉质浇注料使用温度为 1500~1650℃，主要用于作各种高温炉和高温构件的衬体，如钢水真空脱气装置的浸渍管外衬、喷射冶金和吹氩整体喷枪的衬体、电炉顶三角区衬体、LF 炉炉盖、石化工业催化裂化反应器的高温耐磨衬体等。

6.2 低、超低水泥耐火浇注料

铝酸钙水泥结合的耐火浇注料中 CaO 含量低于 2.5% 的浇注料，也即铝酸钙水泥加入量约为普通铝酸钙水泥浇注料的 1/3~1/2 的浇注料称为低水泥浇注料。按照美国 ASTM 规定，CaO 含量在 1.0%~2.5% 为低水泥浇注料，CaO 含量 <1.0%的称为超低水泥浇注料。与传统耐火浇注料不同的是：低水泥、超低水泥浇料料基质中是用与浇注料主材质化学成分相同或相近的具有凝聚结合作用的超细粉（指粒度小于 10 μm）取代部分或大部分铝酸钙水泥，因此此类浇注料属于水化结合和凝聚结合共存的浇注料。

由于用超细粉（微粉）取代了部分铝酸钙水泥，因而低水泥和超低水泥浇注料具有如下优点：

1）浇注料中 CaO 含量较低，可减少材料中低共熔相的生成，从而提高了耐火度，高温强度和抗熔渣侵蚀性；

2）施工时浇注料的调和用水量只有普通浇注料的 1/3~1/2（约 4%~6%），因而气孔率低，体积密度高；

3）浇注成型后，养护中生成的水泥水化物少，在加热烘烤时不存在大量水化结合键破坏，而致使中温强度下降，而是随着热处理温度的提高，强度也逐渐提高；

4）浇注料的粒度组成作适当调整就可配制成自流浇注料和泵灌浇注料。低水泥、超低水泥浇注料的材质有黏土质、高铝质、莫来石质、刚玉质、铬刚玉质、锆莫来石质、锆刚玉质、氧化铝-尖晶石质、和含碳与碳化硅质等。按其作业性能分有振动型浇注料和自流型浇注料。

振动型低、超低水泥浇注料的配料组成一般为：耐火骨料 60%~70%、耐火粉料 18%~22%、铝酸钙水泥 3%~7%（低水泥型）或 1%~2%（超低水泥型），氧化硅（烟尘硅）微粉（或反应性氧化铝微粉）3%~6%，微量分散剂。粒度组成可按 Ardreassen 粒度分布方程，取其 q 值为 0.26~0.35。

自流型低、超低水泥浇注料的配料组成与振动型低、超低水泥浇注料相似，但粒度组成和微粉含量有差异。一般骨料最大临界粒度不大于 6 mm，粒度分布按 Andreassen 或 Dinger-Funk 粒度分布方程，其粒度分布系数 q 值应控制在 0.21~0.26 之间，在此值之间可获得较大的自流值（>180）。q 值大于 0.26 时，流动值变小，难以发生自流。q 值小于 0.21 时，粉料含量过大，会影响浇注料的物理性能。在粒度组成中微粉（氧化硅微粉）含量一般在 5%~6%。同时要采用高效分散剂。

表 8.7-4 为典型的振动型低水泥黏土质、高铝质和刚玉质浇注料理化性能。而表 8.7-5 为一般自流型低水泥氧化铝-尖晶石质浇注料理化性能。

表 8.7-4 振动型低水泥耐火浇注料理化性能

指标		黏土质	高铝质	高铝质
化学成分 /%	Al_2O_3	45	75	92
	SiO_2	50	12	5
	CaO	<1.8	<1.5	<1.5
体积密度 /g·cm^{-3}	110℃·24 h	2.3	2.60	3.00
	1350℃·3 h	2.26	2.61	3.10
冷态在耐压强度 /MPa	110℃·24 h	72	75	85
	1350℃·3 h	90	115	125
烧后线变化率 /%	1000℃·3 h	-0.3	-0.2	-0.2
	1350℃·3 h	±0.3	±0.5	±0.5
最高使用温度/℃		1450	1600	1700
最高使用温度/℃		6.0~6.5	6.0~6.5	4~5

表 8.7-5　自流型低水泥氧化铝-尖晶石浇注料理化性能

指标		A	B	C
化学成分 /%	Al_2O_3	90	88	85
	MgO	6	6	6
	CaO	3	5	8
后体积密度 /g·cm^{-3}	110℃×24 h	3.20	3.10	3.05
	1000℃×3 h	3.10	3.08	2.92
	1600℃×3 h	3.15	2.95	2.86
烧后抗折强度 /MPa	110℃×24 h	6.5	9.5	10.0
	1000℃×3 h	5.5	7.6	7.8
	1600℃×3 h	30.0	21.5	20.5
烧后线变化率 /%	110℃×24 h	—	—	—
	1000℃×3 h	0.1	0	0
	1600℃×3 h	−0.1	+0.8	+0.9
加水量/%		4.8~5.4	5.4~5.8	5.4~5.8
自流值/mm		>185	>185	>185

低、超低水泥耐火浇注料的应用范围很广，在冶金、石油化工、机械制造、电力和建材等工业窑炉已普遍用这类浇注料取代传统的烧成耐火制品作衬体。振动型的低、超低水泥耐火浇注料主要用作厚尺寸的衬体，如作加热炉、各种热处理炉、电炉炉盖、竖窑、回转窑、高炉出铁沟、钢包、铁水包等的内衬。而自流型低、超低水泥耐火浇注料主要用作薄衬体和有金属锚固件的高温耐火构件的衬体，如加热炉的水冷管外衬，喷射冶金用整体喷枪衬体，RH、DH 真空脱气装置的浸渍管衬体，钢包供气元件（透气砖）以及石油化工催化裂化反应器的高温耐磨衬体等。

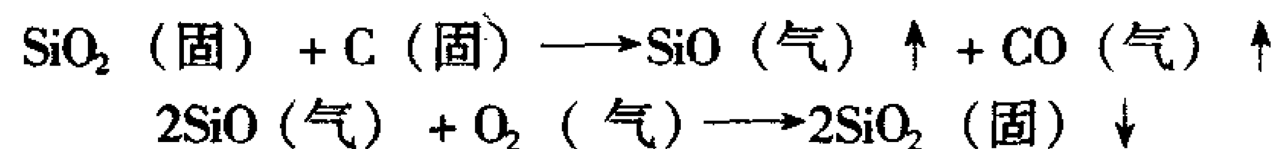
6.3　无水泥耐火浇注料

不含水泥而依靠加微粉或溶胶产生凝聚结合的可浇注成型的耐火材料称为无水泥耐火浇注料。它与非水泥耐火浇注料有区别，非水泥耐火浇注料也是不含水泥的，而是依靠加入化学结合剂或聚合结合剂而产生结合的耐火浇注料。无水泥耐火浇注料是用与浇注料主体材料材质的化学成分相同的氧化物或合成化合物微粉或溶胶作结合剂，杂质含量低，因而不降低浇注料的耐火度和抗熔渣侵蚀性，而且在使用中可以产生自结合，有助于提高高温结构强度。

氧化硅微粉（烟尘硅）结合的、黏土结合的、硅溶胶或硅铝溶胶结合的浇注料均属无水泥耐火浇注料。无水泥浇注料的凝结硬化机理是：靠加入的分散剂（解胶剂或反絮凝剂）和迟效促凝剂先使浇注料加水拌和时具有一定的流动性（或触变性），经自流或振动成型后，靠迟效促凝剂使浇注料发生凝结和硬化。所采用的迟效促凝剂是一类在水中能缓慢水解和电离出与微粉粒子或胶体粒子表面所带电性相反的离子，当粒子表面吸附反离子达到“等电点”时，粒子便会发生凝聚作用而聚结在一起。再通过干燥作用便发生硬化。因此无水泥耐火浇注料的硬化过程较慢。

无水泥浇注料是由耐火骨料和粉料，氧化物微粉（<10 μm）或溶胶、微量的分散剂和适量的迟效促凝剂组成的，由于它是靠微粉或溶胶产生凝聚结合，因此对微粉或溶胶物理性状有一定的要求。

所采用的微粉一般要求小于 10 μm，微粉越细其凝聚作用效果越好。无水泥浇注料中所用氧化物微粉有 SiO_2、Al_2O_3、Cr_2O_3、ZrO_2、MgO 和生耐火黏土粉等，视浇注料的主体材质不同而选用之，其中普通采用的是烟尘 SiO_2，它是在炼金属硅、硅铁合金过程中回收的烟尘，其生成过程如下：



$$SiO_2（固）+C（固）\longrightarrow SiO（气）\uparrow + CO（气）\uparrow$$
$$2SiO（气）+O_2（气）\longrightarrow 2SiO_2（固）\downarrow$$

这种回收的 SiO_2 微粉平均粒径为 0.5 μm，呈球状，其表面积很大，且为无定形物质、活性很高。在耐火浇注料中加入烟尘 SiO_2，不但可大大改善其作业性（提高流动值），而且可降低材料烧结温度，提高浇注料中、高温力学强度。表 8.7-6 为一般烟尘硅结合的无水泥高铝质浇注料的物理性能。

表 8.7-6　无水泥高铝质浇注料物理性能

化学成分/%	70%~89% Al_2O_3、<0.2%CaO	
	条件	
	110℃，24 h	1500℃，3 h
体积密度/g·cm^{-3}	2.70~2.80	2.65~2.75
抗折强度/MPa	3.5~4.5	13~15
耐压强度/MPa	12~15	90~100
线变化率/%	0~−0.05	约+0.5~+1.0

所采用的溶胶主要有氧化铝和氧化硅溶胶。氧化铝溶胶最简单的制备方法是用金属铝与盐酸或氯化铝反应制取。氧化硅溶胶是用水玻璃经离子交换除去 Na^+ 离子后而制得的，也有用硅酸乙酯经水解后而制得。溶胶的胶体粒子一般为 0.1~1 μm（10^{-9}~10^{-7} m）之间，属胶体分散体系，体系具有很高的表面自由能，为热力学不稳定体系，加入凝胶剂（电解质）便可产生凝胶而赋于制品一定的结合强度。

用氧化物微粉或溶胶结合的无水泥耐火浇注料的物理性能与低、超低水泥浇注料相似。因这类浇注料的杂质含量少，材料内生成的低共熔物相很少，其耐火度、抗侵蚀性和高温结构强度均优于低、超低水泥浇注料。这类浇注料易烧结而形成陶瓷结合，其结合强度一般是随热处理温度的提高而逐渐提高。与铝酸钙水泥结合的浇注料不同，经中、高温热处理后的强度要比烘干后高，如图 8.7-10 所示。

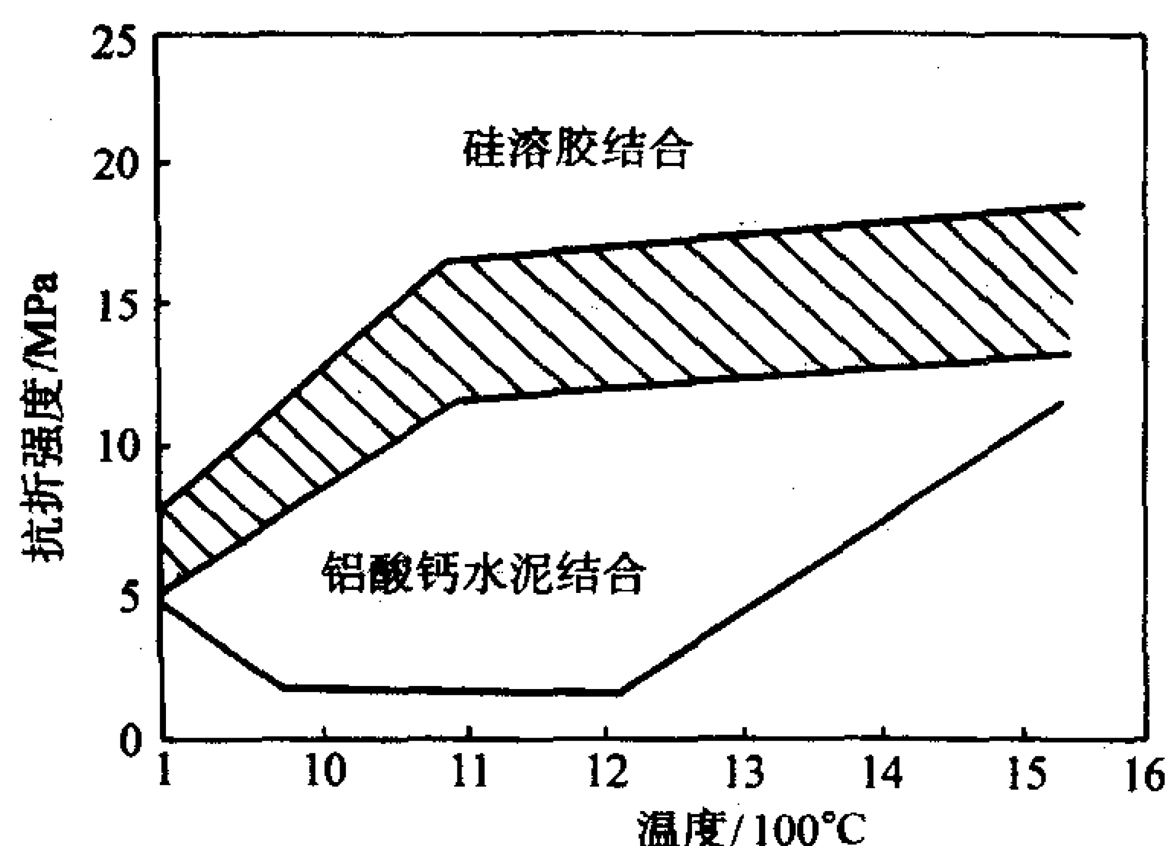


图 8.7-10　硅溶胶与水泥结合浇注料抗折强度对比

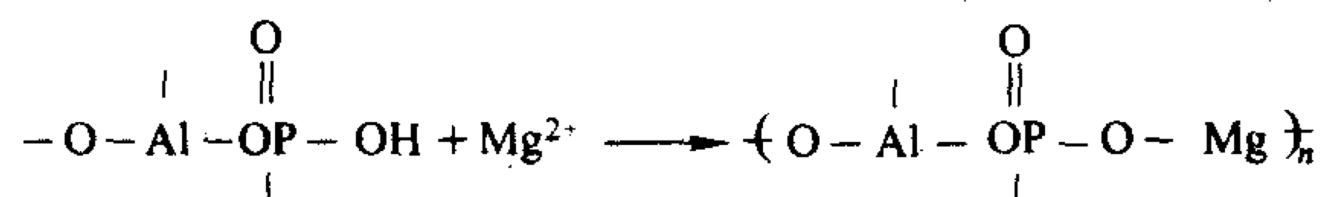
无水泥浇注料可单独用氧化物微粉作结合剂，或硅溶胶、铝溶胶作结合剂，也可用氧化物微粉与溶胶配合作结合剂。选用那种结合剂取决于所用的骨料的化学成分，如刚玉质浇注料应当用反应性氧化铝、或氧化铝微粉加氧化硅微粉作结合剂。硅酸铝质浇注料可用氧化硅微粉或硅溶胶作结合剂。与铝酸钙水泥结合浇注料比较，无水泥浇注料凝结与硬化速度要慢些，常温养护后的强度也低些。因此宜于在使用现场直接浇注成整体内衬。但允许使用温度要比同材质水泥结合浇注料高。无水泥浇注料允许作更苛刻使用条件的高温

容器内衬，如感应炉整体内衬、钢包整体内衬等。

6.4 磷酸盐结合浇注料

以磷酸盐或聚磷酸盐作结合剂、与耐火集料、外加剂（促凝剂）配制成的可浇注耐火材料称为磷酸盐结合浇注料。配制浇注料用的磷酸盐结合剂可分为两类：其一是酸性磷酸盐结合剂，如磷酸二氢铝 $Al(H_2PO_4)_3$、磷酸 H_3PO_4，主要用作中性或酸性耐火材料的结合剂。如作硅质、黏土质、高铝质、刚玉质、锆莫来石质、锆刚玉质浇注料的结合剂；其二是聚磷酸盐结合剂，如三聚磷酸钠 $NO_5P_3O_{10}$、六偏磷酸钠 $(NaPO_3)_6$ 等，主要用于作碱性耐火材料的结合剂，如作镁质、镁铝质浇注料的结合剂。

1）酸性磷酸盐结合浇注料　酸性磷酸盐在常温下与酸性和中性耐火材料不发生反应或反应速度很慢，因此其凝结与硬化作用是靠加入促凝剂与酸性磷酸盐之间的化学反应而实现的。所采用的促凝剂有 MgO、$CaO\cdot Al_2O_3$、$CaO\cdot 2Al_2O_3$、NH_4F、ZnO、NaCl、滑石等。但在不定形耐火材料中、最常用的是 MgO、$CaO\cdot Al_2O_3$，用 MgO 作促凝剂时会与磷酸二氢铝发生如下硬化反应：



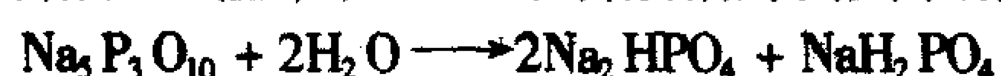
经反应生成铝与镁复合磷酸盐而硬化。但 MgO 属碱性氧化物，与酸性磷酸盐的反应很强烈、会出现瞬凝现象，MgO 颗粒度越细反应越剧烈，因此为了控制其凝结与硬化时间，必须严格控制 MgO 的细度与加入量。

用 $CaO\cdot Al_2O_3$，$CaO\cdot 2Al_2O_3$ 作促凝剂时，首先铝酸钙物相发生水解，游离出的 CaO 与酸性磷酸铝发生反应、会生成铝和钙的复合磷酸盐而发生硬化，其硬化速度也是通过铝酸钙物相的细度和加入量来控制。

酸性磷酸铝结合的浇注料的粒度级配与普通浇注料相似，结合剂一般用液状磷酸二氢铝或磷酸，溶液相对密度控制在 1.4～1.45，加入量为 13%～15%，但由于液状磷酸二氢铝或磷酸在常温下会与耐火集料中的金属铁（破粉碎时带入的）反应产生 H_2 气，而使浇注成型后的衬体发生鼓胀，并形成多孔疏松体。因此必须加防鼓胀抑制剂（隐蔽剂），或在浇注料混合调制时分两次加入液状磷酸二氢铝或磷酸，第一次将约 6%～7%磷酸盐溶液加入拌和好的浇注料混合物中混合均匀后，将半湿状态混合料目困置 24 h，使金属铁与酸反应生成磷酸铁。在第二次加磷酸盐溶液之前，先加入约 2%～3%的促凝剂、将混合料拌匀，然后加余下的 6%～7%磷酸盐溶液，再搅拌均匀即可进行浇注成型，这样就可避免发生鼓胀。表 8.7-7 为磷酸二氢铝结合的硅酸铝质浇注料物理性能。

同铝酸钙水泥结合的浇注料比较，酸性磷酸盐结合的浇注料具有较好的冷态耐压强度和抗热振性，因此一般用作温度波动较频繁的工业炉衬体和中温耐磨衬体，也常常用于作热修补料。

2）聚磷酸盐结合浇注料　在常温下溶于水中的聚磷酸盐会与碱性耐火材料粉料中的 MgO 或 CaO 发生化学反应、并生成复合磷酸盐而使材料硬化。但反应速度较慢，因此宜于作碱性耐火浇注料的结合剂，而不必加促凝剂。其硬化过程为：首先聚磷酸盐溶解于水中，并逐渐发生水解生成磷酸二氢盐和磷酸一氢盐，如以三聚磷酸钠为例其水解反应如下



$$Na_5P_3O_{10} + 2H_2O \longrightarrow 2Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4$$

然后，磷酸二氢盐和磷酸一氢盐再与 MgO 或 CaO 反应生成复合磷酸盐而发生硬化。

但三聚磷酸钠在水中的溶解度与温度有关，是随着温度的升高溶解度加大，如表 8.7-8 所列。因此要提高加入量必须适当提高水温，可加速聚磷酸盐溶液与碱性耐火材料中 MgO 的反应，从而加速硬化速度。

表 8.7-7　磷酸二氢铝结合浇注料理化性能

材质		黏土质	高铝质Ⅰ	高铝质Ⅱ
Al_2O_3	/%	45	60	75
烘干后体积密度	/g.cm^{-3}	2.23	2.34	2.60
冷态耐压强度 /MPa	110℃×24 h	26.0	28.0	34.0
	1000℃×3 h	22.5	26.0	29.0
	1400℃×3 h	32.0	31.0	41.0
热态耐压强度 /MPa	1000℃×3 h	30.0	30.0	29.0
	1200℃×3 h	6.0	9.0	8.5
抗热振性	（800℃水冷）/次	>50	>50	>50
烧后线变化率	（1400℃×3 h）/%	+0.80	+0.72	+0.45
0.2 MPa 荷重软化温度/℃	（0.6%）	1140	1190	1250
	（4%）	1410	1470	1450

表 8.7-8　三聚磷酸钠在水中的溶解度与温度关系

温度/℃	10	20	30	40	50	60	70	80
溶解度 /g·（100g H_2O）$^{-1}$	14.5	14.6	15.0	15.7	16.7	18.2	20.6	23.7
饱和液中含量/%	12.6	12.7	13.0	13.6	14.2	15.4	17.1	19.2

而粉末状六偏磷酸钠在常温下极易溶于水中、可以任何比例与水混合，其水溶液的黏度是随温度的升高而降低。其水解产物也易于同 MgO 或 CaO 反应生成复合磷酸盐而发生硬化。但六偏磷酸钠的聚合度 n 对浇注料的结合强度有影响，平均聚合度 n 为 24 时具有较大的结合强度。另外，为了提高碱性浇注料的高温强度、往配料组分中加入少量的 CaO 材料，在高温下可生成 $Na_2O\cdot 2CaO\cdot P_2O_5$ 相、或预先合成 $Na_2O\cdot 2CaO\cdot P_2O_5$ 再加入，有助于提高碱性浇注料的高温强度。表 8.7-9 为聚磷酸盐结合的镁质浇注料物理性能。

表 8.7-9　聚磷酸盐结合镁质浇注料物理性能

物理性能		物理性能
体积密度/g.cm^{-3}	110℃×24 h	2.8～2.9
	1500℃×3 h	2.80～2.85
气孔率/%	110℃×24 h	8～14
	500℃×3 h	16～20
耐压强度/MPa	110℃×24 h	60～80
	1500℃×3 h	60～80
抗折强度/MPa	110℃×24 h	8～12
	1500℃×3 h	4～6
加热后线变化率/%	110℃×24 h	约（0.1～0.5）
	1500℃×3 h	约（0.5～1.0）

聚磷酸盐结合碱性浇注料可用于作高温熔炼炉和高温金属液容器及流槽等的内衬，也可作电弧炉炉衬的修补料。

6.5　水玻璃结合浇注料

用水玻璃作结合剂，与耐火集料和外加剂配制成的可浇注耐火材料称为水玻璃结合浇注料。水玻璃为碱金属硅酸盐，化学通式为 $R_2O \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$，$R_2O$ 指碱金属氧化物，有硅酸钠水玻璃、硅酸钾水玻璃、硅酸胺水玻璃和钾钠硅酸盐水玻璃等。但在不定形耐火材料中大量使用的是硅酸钠水玻璃。硅酸钠水玻璃按其模数 M（指 SiO_2 与 Na_2O 摩尔比）不同可分为中性水玻璃（$M \geqslant 3$）和碱性水玻璃（$M < 3.0$）但这只是一种习惯分类法，实际上无论是中性水玻璃或碱性水玻璃，水解后的水溶液均呈碱性。

水玻璃是一类强碱弱酸盐，在水中易发生水解，其水解反应较复杂，硅酸钠水玻璃的水解反应可归纳为如下反应：



$$Na_2O \cdot nSiO_2 + mH_2O \longrightarrow 2NaOH + nSiO_2\ (m-1)\ H_2O$$

而 NaOH 又会进一步电离成 $Na^+ + OH^-$，从而使水玻璃溶液呈碱性反应。水玻璃溶液实际上是胶体溶液。水玻璃的物理性能是以模数 M、密度 D 和黏度 η 来衡量，其模数计算式如下：

$$M = 1.023\frac{SiO_2}{Na_2O}$$

式中，SiO_2 和 Na_2O 分别指水玻璃中 SiO_2 和 Na_2O 的百分含量。密度可用波美计测定，密度 D 与波美度（°Be′）之间的关系如下：

$$D = \frac{145}{145 - °Be'} \text{或} °Be' = 145 - \frac{145}{D}$$

用水玻璃溶液作浇注料的结合剂时，其作业性能主要取决于黏度，而黏度则随水玻璃的密度与模数而变，其关系见图 8.7-11。

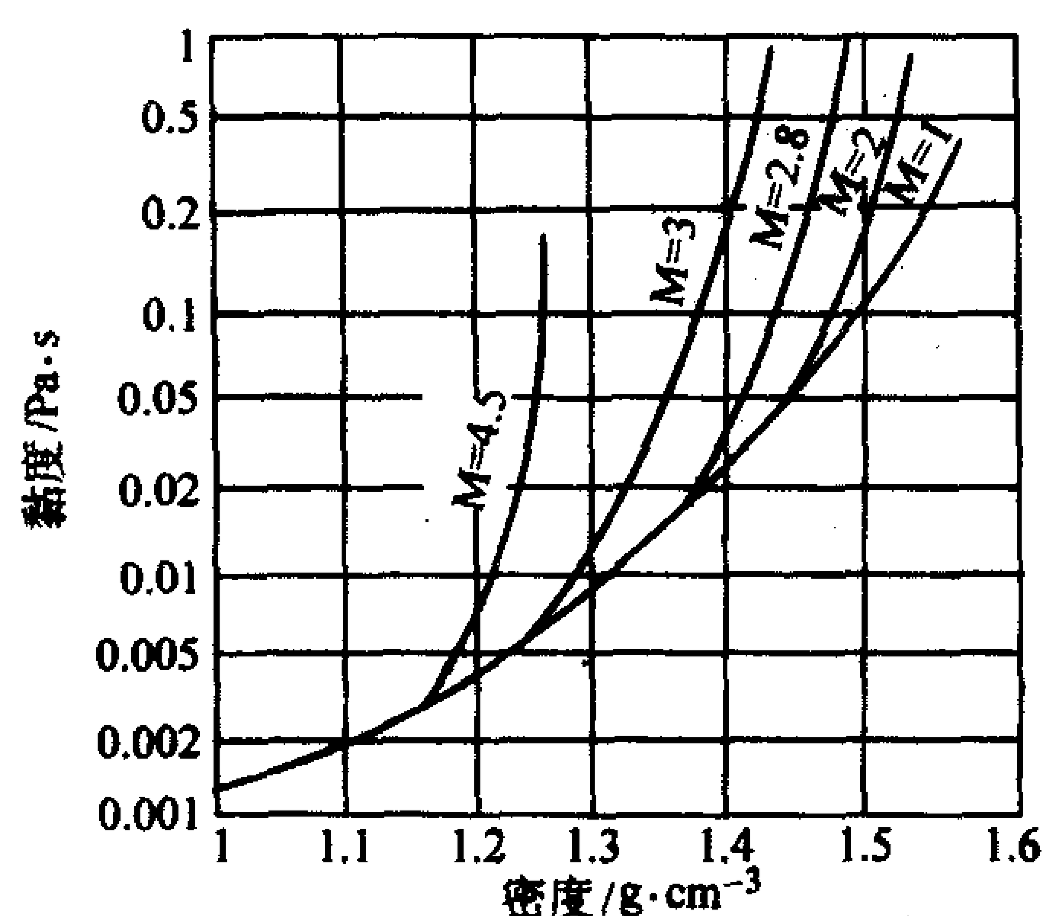
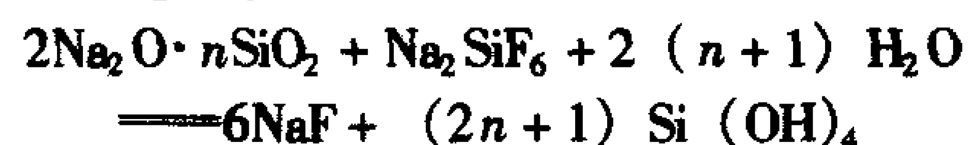


图 8.7-11　硅酸钠水玻璃黏度与密度及模数的关系

水玻璃既可作酸性（如硅质、蜡石质）和中性（黏土质、高铝质）浇注料的结合剂，又可作碱性（如镁质、镁铬质、镁铝质）浇注料的结合剂。作酸性和中性耐火浇注料的结合剂时，必须加促凝剂才能发生凝结与硬化作用。一般采用氟硅酸钠（Na_2SiF_6）作为促凝剂，其促凝反应如下：



$$2Na_2O \cdot nSiO_2 + Na_2SiF_6 + 2\ (n+1)\ H_2O = 6NaF + (2n+1)\ Si\ (OH)_4$$

随着反应的进行，硅酸溶胶会变成凝胶不断析出，从而形成了坚固的硬化产物。除氟硅酸钠外，可作水玻璃促凝剂的物质还有聚合磷酸钠、磷酸钠、氯化铝、CO_2、$Ba(OH)_2$、$Ca(OH)_2$、乙酸乙醇、乙二醛等。

用水玻璃作碱性浇注料的结合剂时，可以不加促凝剂，因为碱性耐火材料中的 MgO 会与水玻璃反应、生成水合硅酸镁而发生凝结与硬化。

水玻璃结合耐火浇注料集料的粒度组成与普通水泥结合浇注料相似，骨料（> 100 μm）约占 60% ~ 70%，粉料约占 30% ~ 40%，所采用的水玻璃模数为 2.3 ~ 3.0，密度为 1.20 ~ 1.35g/cm³，加入量为 13% ~ 15%，氟硅酸钠促凝剂加入量为水玻璃加入量的 10% ~ 15%。表 8.7-10 为水玻璃结合浇注料的一般理化性能。

表 8.7-10　水玻璃结合耐火浇注料的理化性能

指标	高铝质	黏土质	半硅质	镁质
化学成分/%				
Al_2O_3	> 68	> 40		MgO ≥ 87
SiO_2	> 25	> 50	> 65	< 7
耐压强度/MPa				
常温	17 ~ 20	29 ~ 40	28 ~ 35	
110℃	40 ~ 59	29 ~ 40	26 ~ 35	27 ~ 31
500℃	50 ~ 55	28 ~ 41	29 ~ 35	40 ~ 35
1000℃	50 ~ 55	40 ~ 50	40 ~ 44	15 ~ 18
加热线变化/%				
1000℃，3 h	±0.3	0 ~ ±0.5	0 ~ +0.3	±0.3
荷重软化温度/℃	1540 ~ 1600	1100 ~ 1240	950 ~ 1050	> 1220
体积密度/g·cm⁻³	2.23 ~ 2.30	2.10 ~ 2.15	2.08 ~ 2.15	2.60 ~ 2.65
使用温度/℃	1400	1000	1000	1600

由于水玻璃结合剂中含有 Na_2O，会大大降低耐火浇注料的耐火度和高温使用性能，因而水玻璃结合的硅酸铝质（黏土质和高铝质）浇注料一般只能在 1300℃以下使用，多半用作耐酸和耐碱浇注料。而水玻璃结合的铝镁质浇注料可作非连铸非精炼普通钢包整体内衬和出钢槽内衬。水玻璃结合碱性浇注料可作冶金炉热修补料、出钢槽和某些感应炉内衬。

6.6　铝-镁质浇注料

以氧化铝和氧化镁为主要成分的可浇注耐火材料。包括有化学结合（水玻璃结合）的、水化结合（纯铝酸钙水泥结合）的和凝聚结合（氧化硅微粉 + 氧化镁细粉结合）的铝-镁质浇注料。按 所采用的原料品质不同可分为：普通铝-镁质浇注料；普通高铝-尖晶石质浇注料；氧化铝-氧化镁质浇注料；氧化铝-尖晶石质浇注料。

1）普通铝 - 镁质浇注料、是由特级或一级高铝矾土骨料与粉料（$Al_2O_3 \geqslant 85\%$）、烧结镁砂粉（$MgO \geqslant 92\%$）组成的。早期（20 世纪 80 年代）的普通铝 - 镁浇注料是用水玻璃溶液作结合剂，用作钢包内衬具有较好的抗熔渣的渗透性、适于作模铸钢包内衬；但由于这类浇注料中含有水玻璃带入的 Na_2O，其高温荷重软化点较低、抗熔渣侵蚀性也差，不适于作连铸钢包和炉外精炼钢包内衬使用，因此现在改用氧化硅微粉和氧化镁细粉作结合剂，依靠凝聚作用而产生结合。

凝聚结合的作用机理是：SiO_2 微粉与 MgO 细粉在水中先形成溶胶。在水溶液中，SiO_2 胶粒是带负电的，MgO 粒子在水化过程中会缓慢释放出 Mg^{+2} 离子。当 Mg^{+2} 离子被带负电的胶体 SiO_2 粒子吸附，并使 SiO_2 胶体粒子表面达到等电点时，SiO_2 粒子即发生凝聚作用，从而产生结合作用。这类凝聚结合的浇注料避免了上述用水玻璃结合浇注料带入 Na_2O 的不利影响，从而提高了浇注料的高温使用性能。现已普遍取代水玻璃结合铝 - 镁质浇注料用作中、小连铸钢包内衬。

凝聚结合的普通铝 - 镁质浇注料配料组成为：骨料是由 < 5 mm 40%、5 ~ 10 mm 10%、10 ~ 20 mm 50%的高铝熟料颗料组成的，粉料是由特级高铝熟料粉（< 0.074 mm）、烧结镁砂粉（< 0.074 mm）和氧化硅微粉（烟尘硅 < 1 μm）组成

的。骨料与粉料之比一般为（65～70）：（35～30）。但粉料（基质）的配合比中要严格控制镁砂粉和氧化硅微粉的加入量，其加入量是根据使用性能要求通过试验来确定。

凝聚结合铝－镁质浇注料的一般理化性能如下：化学成分：Al_2O_3 68%～76%，MgO 6%～8%，烘干（110℃·24 h）后体积密度 2.80～2.95 g/cm³，耐压强度 30～50 MPa，抗折强度 5～10 MPa，1500℃×3 h 烧后体积密度 2.70～2.90 g/cm³，耐压强度 40～80 MPa，抗折强度 8～12 MPa，线变化率 ±0.5%。此类浇注料用作连铸钢包整体内衬。使用寿命随使用条件不同而波动，一般在 80～120 炉次。

2）普通高铝-尖晶石质浇注料，是用特级（或一级）高铝矾土骨料与粉料、矾土基烧结尖晶石骨料与粉料来配制的，浇注料的结合方式有两种：水化（水泥）结合的和凝聚结合的。

水化结合的浇注料基质是由烧结尖晶石粉、特级高铝熟料粉（或刚玉粉）、纯铝酸钙水泥和微量的分散剂组成的。其中纯铝酸钙水泥加入量要严格控制，一般为 5%～8%，加入量过多会大大降低浇注料的高温使用性能。

凝聚结合的浇注料基质是由烧结尖晶石粉、特级高铝熟料粉（或刚玉粉）、烧结镁砂粉、SiO_2 微粉和微量分散剂组成的。其中烧结镁砂粉的加入量一般为 6%～8%，SiO_2 微粉加入量为 2%～3%。

普通高铝－尖晶石质浇注料集料的粒度组成可按 Andreassen 粒度分布方程来调配。其粒度分布系数 q 值控制在 0.26～0.35 之间。尖晶石加入量在 10%～15%之间，其中部分以 1～3 mm 颗粒加入、部分以小于 0.074mm 粉料加入。一般聚凝结合高铝－尖晶石质浇注料理化性能如表 8.7-11 所列。

表 8.7-11 高铝-尖晶石质钢包浇注料的理化指标

化学成分/%	Al_2O_3 > 72	MgO > 11	SiO_2 < 9.5
热处理条件	110℃，24 h	1000℃，3 h	1550℃，3 h
体积密度/g·cm⁻³	> 2.90	> 2.88	> 2.80
显气孔率/%	< 16	19	12
耐压/抗折强度/MPa	> 60/9.0	> 70/8.0	> 60/8.0
永久线变化率/%	0～0.1	0～+0.2	+0.8～+1.7
荷重软化温度（0.2 MPa，0.6%）/℃	> 1410		
抗爆裂温度/℃	> 450		
加水量/%	5～6		

这类浇注料的特点是：中温（1000℃）与高温（1550℃）强度差别小。有助于克服因热应力而引起的结构剥落，其抗结构剥落的能力要比普通铝－镁质浇注料略胜一筹。适合于作中、小型连铸钢包整体内衬，中间包永久衬和电炉出钢槽内衬等。

3）纯氧化铝－氧化镁质浇注料，此类浇注料的骨料用电熔白刚玉、板状氧化铝或电熔高铝刚玉。粉料是由刚玉细粉和微粉、反应性氧化铝粉、烧结镁砂粉、氧化硅微粉和分散剂成的，属凝聚结合浇注料。根据试验结果表明：浇注料中的 MgO 含量应控制在 6%～8%为宜，高于此范围，抗钢渣的渗透性变差。而低于此范围，抗渣的侵蚀性变差，要求在使用中借助于原位反应在基质中生成以尖晶石为主的结合相，而 SiO_2 微粉加入量控制在 0.5%～2.5%，加入 SiO_2 微粉的目的在于提高浇注料的强度和调节（控制）线变化率，因为 SiO_2 微粉有促进烧结和降低因原位反应生成尖晶石的线膨胀率的作用。但 SiO_2 微粉加入量不宜过高，过高时不但抗侵蚀性明显下降，而且抗热振性能也变差。

纯氧化铝－氧化镁质浇注料的粒度组成也可按 Andreassen 粒度分布方程控制其粒度分布系数 q 值。配制振动成型浇注料时，可取 q 值为 0.26～0.35，而配制自流型浇注料时取 q 值为 0.21～0.26，同时刚玉微粉（α-Al_2O_3 微粉）最好采用双峰粒度分布的微粉，并应采用高效分散剂。

这类氧化铝－氧化镁质浇注料的一般理化性能如下：化学成分 Al_2O_3 89%～91%、MgO 6%～8%。110℃·24 h 烘干后：体积密度 2.95～3.00 g/cm³，抗折强度 7.5～8.5 MPa。显气孔率 18%～20%。1500℃·24 h 烧后：体积密度 2.9～2.95 g/cm³，抗折强度 12～16 MPa，显气孔率 20%～23%，线变化率 +（1.0%～1.5%）。

纯氧化铝-氧化镁质浇注料一般用作大型钢包（> 100 t）渣线以下整体内衬，使用寿命比普通铝-镁质浇注料高 1 倍以上，也可作其他高温炉、容器和流槽的内衬。

4）纯氧化铝-尖晶石质浇注料，是用电熔或烧结刚玉、或板状氧化铝作骨料，粉料（基质）是由纯合成尖晶石粉、α-氧化铝微粉、反应性氧化铝粉、纯铝酸钙水泥和分散剂组成的。此类浇注料中铝酸钙水泥加入量为 3%～8%（质量），属低水泥结合浇注料。

这类浇注料的特点是不加入镁砂、MgO 是以尖晶石形式加入，因而不存在使用中 MgO 与 Al_2O_3 原位反应生成尖晶石而产生明显的体积膨胀效应。使用中残余线变化率小、体积较稳定。但尖晶石与 Al_2O_3 反应生成有阳离子空位的富铝尖晶石，和铝酸钙水泥与 Al_2O_3 反应生成产六铝酸钙（$CaO\cdot6Al_2O_3$）会出现有微量的体积膨胀效应。

浇注料的粒度组成与纯氧化铝－氧化镁浇注料相似，根据施工性能（振动型或自流型）的要求来确定粒度配比，振动型的取粒度分布系数 q 值为 0.26～0.35，而自流型的取 q = 0.21～0.26，也可按如下范围来配制：大于 1 mm 为 35%～50%，1～0.045 mm 为 15%～30%，小于 0.045 mm 为 35%～40%。在此范围内可获得自流值大于 180 mm 的自流型浇注料。典型的自流型氧化铝－尖晶石质浇注料的理化性能见表 8.7-12 所列。

表 8.7-12 自流型氧化铝－尖晶石浇注料理化性能

材质		烧结白刚玉	电熔白刚玉	电熔棕刚玉
化学成分/%	Al_2O_3	91～92	91～92	89～90
	MgO	6～7	6～7	6～7
烧后线变化率/%	110℃×24 h	-0.03	-0.00	-0.00
	1000℃×3 h	-0.03	-0.03	-0.03
	1500℃×3 h	+0.06	+0.05	+0.25
抗折强度/MPa	110℃×24 h	8.0	6.0	7.0
	1000℃×3 h	11.0	8.0	8.0
	1500℃×3 h	24.0	20.0	7.0
显气孔率/%	110℃×24 h	16.0	17.0	16.0
	1000℃×3 h	21.0	21.0	21.0
	1500℃×3 h	23.5	24.0	21.5
体积密度/g·cm⁻³	110℃×24 h	2.90	3.00	2.99
	1000℃×3 h	2.83	2.80	2.97
加水量/%		6.5～7	6.5～7	6～6.5

纯氧化铝－尖晶石质浇注料主要用作大型（>100 t）钢包整体内衬，使用寿命可达200～260炉次，也可用于制作高功率、超高功率电炉炉盖衬体，以及用于制作钢包透气砖、吹氩或喷粉整体喷抢衬体等。

6.7 氧化铝－碳化硅－碳质浇注料

由刚玉和/或高铝熟料、碳化硅、碳、结合剂和外加剂组成的可浇注耐火材料，主要用作高炉出铁沟的内衬，因此也称出铁沟耐火浇注料；其中以刚玉为主要骨料的称为刚玉－碳化硅－碳质浇注料，以高铝熟料为主要骨料的称为高铝－碳化硅－碳质浇注料。

配制此类浇注料所用的刚玉一般为电熔刚玉，包括电熔致密刚玉、亚白刚玉（或称高铝刚玉、矾土基电熔刚玉）、棕刚玉等。主要要求刚玉中的碳含量小于0.10%，这是因为刚玉中的C通常是以碳化物（Al_4C_3）形式存在，碳化物会与水反应生成甲烷和氢氧化铝，而使刚玉颗粒粉化，因此要求C含量越低越好，规定要求粉化率小于1%，否则配制成浇注料衬体时会在烘烤过程中出现开裂或松散。而配制高铝－碳化硅－碳质浇注料时，所采用的高铝熟料最好是杂质含量低的烧结良好的特极或一级高铝熟料。

配料所用的碳化硅原料，一般采用一级或二级黑色碳化硅、SiC含量不小于97%，SiC晶粒越大越好，但一般SiC晶体呈针柱状，很难制取近球粒状SiC，因此SiC是以细颗粒和细粉形式加入。碳质原料可采用沥青、石墨、焦炭或废电极、碳块等。结合剂是由氧化硅微粉和纯铝酸钙水泥组成的复合结合剂，属凝聚-水化结合浇注料。分散剂一般采用聚磷酸钠化合物。

由于此类浇注料透气性差，在烘烤过程中极易发生因水分急骤蒸发而发生爆裂，因此一般要加防爆剂，如金属铝粉或乳酸铝、隅氮酰胺、防爆纤维等。但防爆剂加入量应严格控制，加入量过大会导致体积密度降低、强度下降、抗侵蚀和抗冲刷性能变坏。

氧化铝－碳化硅－碳质浇注料的配料组成是随使用环境和条件不同而异，如大型高炉出铁沟浇注料必须用电熔刚玉作为骨料，而中、小型高炉则可采用高铝熟料作为骨料。其耐火骨料与粉料之比一般为（65～70）：（35～30），也可以按照Andreassen方程取其粒度分布系数q值为0.26～0.35进行配料，但如果要配制自流或半自流状态浇注料，则取q值为0.21～0.26进行配料。碳化硅加入量根据使用部位不同而异，出铁沟和渣线部位加入量为18%～30%，渣线以下加入量为12%～15%。表8.7-13为大型高炉（>1000 m^3）出铁沟浇注料一般理化性能。

表8.7-13 大型高炉出铁沟浇注料理化性能

理化性能		主沟渣线	主沟铁线	支铁沟	渣沟
化学成分/%					
	Al_2O_3	56～60	75～70	70～72	65～68
	SiC	15～30	12～15	12～15	15～18
体积密度/$g.cm^{-3}$					
	110℃×24 h	2.9～3.0	2.9～3.0	2.75～2.80	2.65～2.70
	1450℃×3 h	2.85～2.90	2.85～2.95	2.70～2.75	2.60～2.65
耐压强度/MPa					
	110℃×24 h	35～40	35～40	30～35	25～30
	1450℃×3 h	50～60	45～65	35～40	35～40
抗折强度/MPa					
	110℃×24 h	4.0～8.0	4.5～3.5	5.0～6.0	6.0～7.0
	1450℃×3 h	6.0～7.0	5.5～7.0	8.0～10.0	7.0～8.0
热态抗折强度/MPa	1450℃×3 h	>1.5	>2.5	>3.0	>1.5
烧后线变化率/%	1450℃×3 h	+（0.1～0.2）	+（0.1～0.3）	+（0.1～0.2）	+（0.1～0.2）

氧化铝-碳化硅-碳质浇注料既可在现场直接浇注使用也可做成预制件使用，使用寿命随所采用的原料品质不同而有较大差异，大型高炉采用刚玉－碳化硅－碳质浇注料构筑主沟衬里（厚约450～500 mm）一次性通铁量一般为10万～15万吨铁水、经过补浇或喷补后可达30万吨以上。

6.8 耐酸耐火浇注料

能抵抗800～1200℃酸性介质（硝酸、盐酸、硫酸、醋酸等）腐蚀的可浇注耐火材料称耐酸耐火浇注料。它是以水玻璃为结合剂，用酸性或半酸性耐火材料作为骨料和粉料，加少量的促凝剂配制而成的。但此类浇注料不耐碱、热磷酸、氢氟酸和高脂肪酸的腐蚀。配制此类浇注料的原材料来源丰富、价格低廉，故在冶金，化工、石油、轻工等部门热工设备得到普遍应用。

用于配制耐酸耐火浇注料的骨料主要有硅石、铸石、蜡石、安山岩、辉缘岩等。几种常用的原材料的耐酸度（质量法测%）为：铸石为98%，硅石为大于97%、黏土熟料92%～97%，蜡石为92%～96%，安山岩大于94%。选用何种原材料根据使用条件而定。但采用硅石时，必须注意石英在加热时有多晶转变，转变过程中会产生体积变化（膨胀）、因此最好采用废硅砖料取代部分硅石原料作集料，配制此浇注料的粉料主要采用硅石粉、铸石粉、瓷器粉、高硅质黏土熟料粉等，其中铸石粉是采用较多的耐酸粉料。

结合剂水玻璃应采用模数M高些的水玻璃，以降低水玻璃带进的Na_2O量，提高耐酸性，一般采用模数为2.6～3.2、相对密度为1.38～1.42的水玻璃溶液。可作为水玻璃促凝剂的化合物较多、包括有含氟化合物（如氟硅酸、氟硼酸、氟钛酸的碱金属盐），酯类，酸类（如乙酸乙酯），金属氧化物（如铝、锌、钡等氧化物）以及碳酸气（CO_2）等，但最广泛采用的是氟硅酸钠（Na_2SiF_6），使用方便，易于控制凝结硬化时间。

耐酸耐火浇注料的一般配料组成为：耐酸耐火骨料60%～70%、粉料30%～40%、外加相对密度为1.38～1.42的水玻璃溶液13%～16%，以氟硅酸钠作促硬剂时，其加入量为水玻璃溶液质量的10%～12%。

水玻璃结合耐酸耐火浇注料的耐酸性能与其所采用的骨料和粉料耐酸度有关，见表8.7-14所示。

表8.7-14 耐酸耐火浇注料材质与耐酸度关系

骨料材质	粉料材质	耐酸度/%
黏土质熟料	石英粉	96.8
黏土质熟料	黏土质熟料粉	97.2
蜡石	石英粉	93.5
蜡石	蜡石粉	92.0

此类浇注料在酸中浸泡时具有较好的强度稳定性，一般是随着浸泡时的延长其耐压强度略有增长，如表 8.7-15 所示。

表 8.7-15 在酸中浸泡时间对浇注料耐压强度的影响

浸泡时间	耐压强度/MPa				
	空气中	H_2O 中	10% H_2SO_4	10% HNO_3	10% HCl
1个月	25.6	26.4	30.0		
1年		26.3	33.0	30.1	34.9
2年	28.2	20.5	37.4	35.1	42.0

耐酸耐火浇注料主要用作防腐蚀烟道和烟窗内衬、储酸槽罐、酸洗槽内衬、硝酸浓缩塔内衬、酸回收炉内衬和其他受酸性高温气体腐蚀的容器内衬等。

6.9 耐碱耐火浇注料

能抵抗中、高温下碱金属氧化物（如 K_2O 和 Na_2O）侵蚀的可浇注耐火材料称为耐碱耐火浇注料。这类浇注料的组成同普通铝酸钙水泥结合的浇注料相似，它是由耐碱耐火骨料和粉料、结合剂和外加剂组成的混合物。根据使用环境和条件不同，耐碱耐火浇注料有轻质和重质之分，而重质的又可分为中温耐碱浇注料和高温耐碱浇注料。

轻质耐碱浇注料所用的骨料有耐碱陶粒，黏土质多孔熟、废瓷器料、高强度膨胀珍珠岩等。结合剂用普通铝酸钙水泥。浇注料的基质中可加入高硅质耐火粉料、以使其在高温下能与碱金属氧化物反应在其表面形成一层轴状致密层，以阻止碱金属氧化物熔融物的进一步渗透与腐蚀。普通轻质耐碱浇注料的化学成分为：Al_2O_3 35% ~ 65%、SiO_2 25% ~ 45%，体积密度（烘干）为 1.5 ~ 1.6 g/cm^3，其他物理性能见表 8.7-16。

重质中温耐碱浇注料所用骨料有高铝熟料、黏土熟料等。结合剂采用铝酸钙水泥加氧化硅微粉（烟尘硅），加入氧化硅微粉既有助于提高浇注料的中温结合强度，也有助于在使用中浇注料衬体表面形成防渗透轴层，其特点是中温（1000 ~ 1200℃）烧后强度与烘干（110℃）后强度相当，耐碱侵蚀性能良好。普通重质中温耐碱浇注料化学成分为：Al_2O_3 45% ~ 65%、SiO_2 为 25% ~ 35%。其他性能见表 8.7-16。

表 8.7-16 普通耐碱耐火浇注料理化性能

理化性能		轻质耐碱浇注料	重质耐碱浇注料
化学成分/%			
	Al_2O_3	35 ~ 65	45 ~ 65
	SiO_2	35 ~ 45	23 ~ 35
体积密度/g·cm^{-3}			
	110℃ × 24 h	1.5 ~ 1.6	2.2 ~ 2.4
	1100℃ × 3 h	1.4 ~ 1.5	2.1 ~ 2.3
耐压强度/ MPa			
	110℃ × 24 h	20 ~ 30	40 ~ 60
	1100℃ × 3 h	30 ~ 40	45 ~ 55
抗折强度/MPa			
	110℃ × 24 h	3 ~ 6	4 ~ 8
	1100℃ × 3 h	6 ~ 6.5	6 ~ 10
烧后线变化率（1100℃ × 3 h）/%		-（0.3 ~ 0.5）	-（0.3 ~ 0.4）
抗热振性（1100℃，水冷）/次		—	20
热导率（350℃）/W·m^{-1}·K^{-1}		0.4 ~ 0.5	1.2 ~ 1.3

重质高温耐碱浇注料所采用的耐碱耐火集（骨料与粉料）有电熔尖晶石、铬刚玉、铝铬渣、烧结或电熔锆刚玉和锆英石等。结合剂采用铝酸钙水泥加氧化硅微粉、也有采用水玻璃溶液作为结合剂，视使用要求来选择。

耐碱耐火浇注料主要用于有碱金属氧化物及其蒸气腐蚀的场所，如作水泥回转窑窑尾及窑外分解旋风分离器内衬、焙烧氧化铝回转窑窑尾内衬等，以及钢铁、有色金属、玻璃、造纸等行业有碱蒸气腐蚀的工业炉及其烟道和烟窗内衬。

6.10 耐磨耐火浇注料

能抵抗高温固体物料或载有固体粉料的气流的摩擦或冲刷（击）的可浇注成型的耐火材料称为耐磨耐火浇注料。主要用作高温旋风分离器、循环流化床的内衬，以及加热炉出钢槽的衬体等。这类浇注料的抗折和耐压强度要求较高，因此也称为高强度耐火浇注料。

耐磨耐火浇注料是由高硬度耐火骨料和粉料、高强度结合剂和外加剂组成的。高硬度耐火骨料包括有：电熔刚玉（白刚玉、棕刚玉等），电熔锆刚玉，电熔莫来石，烧结高铝矾土，电熔高铝或黏土料，碳化硅等，可根据使用条件来选用。高强度结合剂主要有两个体系：①高强度铝酸钙水泥加氧化硅微粉；②磷酸或磷酸二氧铝加硬化剂。外加剂主要为高效分散剂。

耐磨耐火浇注料的粒度组成要求尽可能获得最紧密堆积。一般骨料与粉料的比例为（65 ~ 70）:（30 ~ 35），或按 Andreassen 粒度分布方程取其粒度分布系数 q 值为 0.26 ~ 0.35进行配制。

耐磨耐火浇注料的主要性能指标为高温耐磨性，但目前尚无高温耐磨性测定标准，只有常温耐磨性试验方法，见 GB/T 18301—2001。此法是用专用的磨损试验机来测定，用黑色碳化硅作为磨损介质，用压缩空气（压力为 448 kPa）作为载体，将 36 号粒度的黑色碳化硅通过喷砂管喷吹到一定尺寸的被测试块上，在 450 s 内将 1000 g 磨损介质喷完，然后测定被测试块的磨损量 A，按下式计算磨损量A（cm^3）

$$A = (M_1 - M_2) / B = M / B$$

式中，B 为试样体积密度，g/cm^3；M_1 为试验前试样质量 g；M_2 为试验后试样质量，g；M 为试样质量损失，g。对耐磨耐火浇注料来说，一般要求常温磨损量不大于 10 cm^3。

电厂循环流化床锅炉用耐磨耐火浇注料一般是用烧结高铝矾土和电熔刚玉配制，有的加有黑色碳化硅，结合剂用高标号铝酸钙水泥加氧化硅微粉（烟尘硅）。对其理化性能要求见表 8.7-17。对氧化铝悬浮焙烧炉用耐磨耐火浇注料的理化性能要求与循环流化床锅炉耐磨耐火浇注料相似，但配料组成中不加碳化硅。炼油催化裂化装置用的耐磨耐火浇注料是用电熔或烧结白刚玉（或板状氧化铝）为集料，用高标号纯铝酸钙水泥加反应性氧化铝作为结合剂，要求浇注料中的 Fe_2O_3 含量小于 0.05%。加热炉出钢槽用的浇注料是用电熔刚玉（棕刚玉或亚白刚玉）作为骨料，粉料是由电熔刚玉粉、α-Al_2O_3 微粉、SiO_2 微粉、Cr_2O_3 微粉（或锆英石微粉）和纯铝酸钙水泥组成的。配成浇注料后要做成预制块，并经高温（> 1500℃）焙烧后使用。此类浇注料配料组成中加入一定量的 SiC 后也可预制成加热炉滑轨砖，具有较好的高温耐磨性。

6.11 钢纤维增强耐火浇注料

将一定尺寸的耐热钢纤维（长度约为 20 ~ 35 mm，截面积约为 0.13 ~ 0.2 cm^2）加入由耐火集料、结合剂和外加剂组成的混合料中的可浇注耐火材料称为钢纤维增强耐火浇注料。同不加耐热钢纤维的浇注料比较，此类浇注料具有如下

特点：①可抑制浇注料在养护、烘烤和高温使用中产生收缩；②提高浇注料的韧性、抗机械冲击性和力学强度；③提高浇注料的抗热振性能；④防止浇注料内产生的微裂纹在热应力和机械应力作用下扩展或延伸而导致发生断裂或剥落。

表 8.7-17 铝-硅系耐磨耐火浇注料理化性能

理化性能	NM-1	NM-2	NM-3	NM-4
Al_2O_3/%	≥70	>75	≥80	≥85
CaO/%	≤2.5	≤2.5	≤2.5	≤2.5
体积密度/$g \cdot cm^{-3}$	>2.6	>2.75	>2.8	>2.9
耐压强度/MPa				
110℃×24 h	>60	>65	>70	>75
1000℃×3 h	>75	>80	>85	>90
1400℃×3 h	>90	>95	>105	>110
抗折强度/MPa				
110℃×24 h	>8.50	>9.30	>10.0	>11.5
1100℃×3 h	10.5	>11.5	>12.0	>13.0
1400℃×3 h	>13.0	>11.5	>15.0	>16.0
常温磨损量/cm^3	<9.6	<8.5	<7.3	<6
0.2 MPa荷重软化开始温度/℃	>1450	>1490	>1530	>1560
热振性（900℃，水冷）/次	>20	>20	>20	>20
最高使用温度/℃	1550	1550	1600	1600
重烧线变化率/%	<-0.3	<-0.3	<-0.2	<-0.2

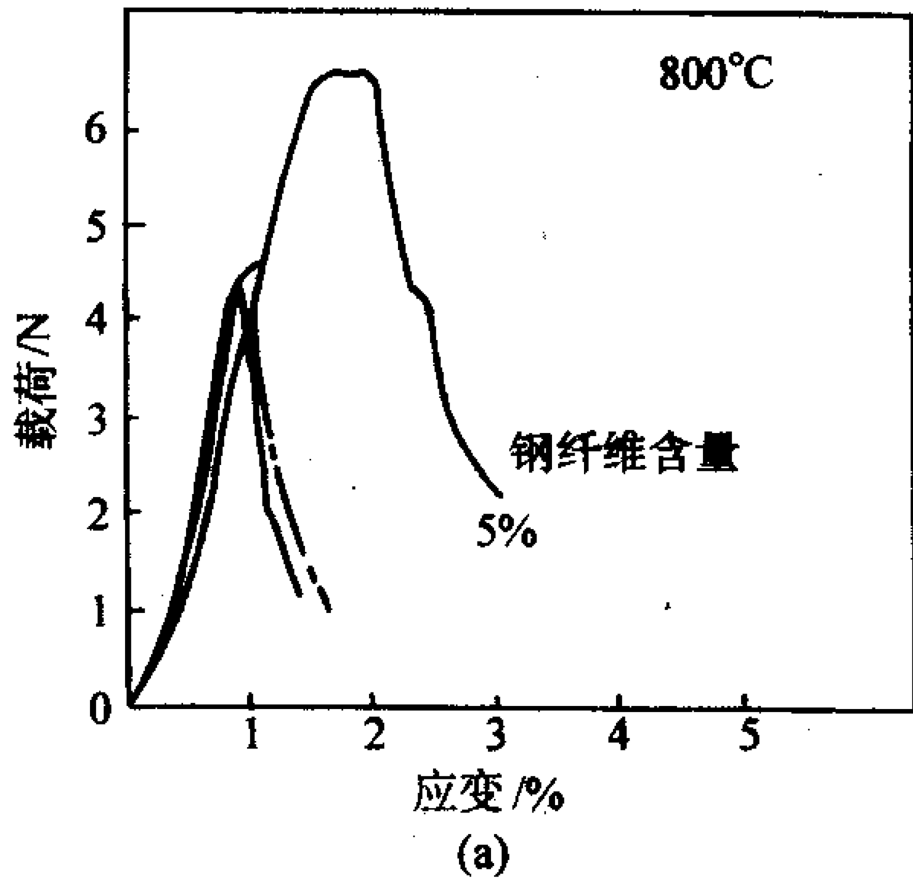
用于增强浇注料的耐热钢纤维的外形尺寸，截面形状以及加入量对增强效果均有影响。纤维的外形有直线状、波纹状、锯齿状、钉书钉状等，纤维的截面形状有圆形、方形、菱形、月牙形等。现在一般多采用截面为月牙形（用熔抽法生产的）直形纤维，这种形状纤维可增大钢纤维与浇注料基质之间的接触面积、增大摩擦力，又不影响混合搅拌作业性能，易于均匀分散在浇注料基体中。

现在用于增强耐火浇注料的耐热钢纤维材质与品种较多，但比较广泛采用的只有五种牌号，其合金成分与性能列于表 8.7-18。一般在 1000℃以下单面受热的浇注料衬体是采用 ME304 和 ME430 牌号的不锈钢纤维增强，而在 1000℃以上则是采用 ME446，ME310 和 ME330 牌号耐热不锈钢纤维增强。

表 8.7-18 不锈钢纤维的合金组分和性能

主要元素组分/%	ME430	ME304	ME446	ME310	ME330
铬	14～18	18～20	23～27	24～26	17～19
镍	0	8～12	0	19～22	34～36
熔化温度/℃	1480/1530	1400/1455	1425/1510	1400/1455	1345/1425
临界氧化温度/℃					
热循环	850	870	1205	1040	1050
连续使用	815	980	1100	1150	1165
热膨胀系数(870℃)/$10^{-6}K^{-1}$	13.7	20.2	13.1	18.5	17.6
热传导率（540℃）/$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	26.5	20.1	24.8	18.0	21.5
纤维抗拉强度（870℃）/MPa	47	124	53	152	193
弹性模量（870℃）/GPa	83	124	97	125	134

钢纤维增强浇注料的主要作用在于提高在应力作用下的应变性能，从而提高浇注料衬体的韧性、力学强度和抗热振性，钢纤维加入量的不同其增强效果是不同的。图 8.7-12 为 Al_2O_3 含量为 33%。SiO_2 含量为 53% 的铝硅质浇注料中，加入不同量的 ME430 不锈钢纤维时，在 800℃和 1200℃下的应力（荷载）－应变特性曲线。可以看出加入 5% 钢纤维后可显著提高其力学强度和应变量，有增韧效果。



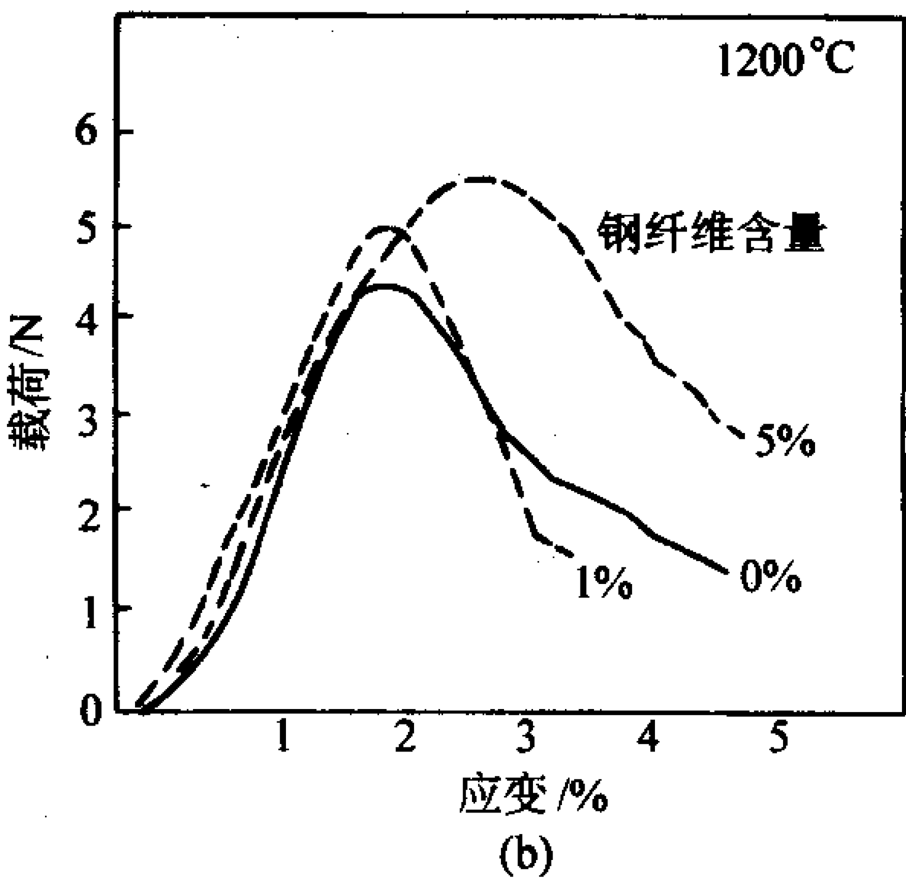


图 8.7-12 加入 0.1% 和 5% 钢纤维的浇注料在 800℃和 1200℃下应力-应变曲线

钢纤维增强浇注料衬体的使用效果，也与其制作工艺有密切关系，因此在制备工艺中必须注意如下问题：

① 必须根据使用条件选择适当牌号的高温合金钢纤维和其加入量（一般在 1%～3%），加入量过多有反作用；

② 混合搅拌时，最好先将干浇注料加水搅拌均匀，然后再加入钢纤维搅拌均匀，这样不仅使浇注料自身易混合均匀，而且也不会因搅拌时间过长、因搅拌叶的反复搅动而使钢纤维弯曲变形；

③ 震动成型时，一般最好采用附着式震动器，从模型外部施加震动力，以使钢纤维能无取向均匀分布，不宜采用插入式震动棒施工，否则会破坏钢纤维的均匀分布。而制作预制件（块）时，也可采用平面震动台施工。

钢纤维增强浇注料多半用于构筑只与高温气体、或固态物料接触的工业窑炉衬体，如电炉炉顶、钢包包盖，加热炉炉顶、均热炉炉盖与炉墙、热处理炉衬体、高温旋风分离器内衬、水泥回转窑冷却筒内衬、以及竖式焙烧炉内衬等。也可用于作与高温熔体不连续接触的容器、流槽和构件等，如电炉出钢槽、喷射冶金用整体喷枪、吹氩枪、铁水脱硫搅拌器。因为不连续（间歇）使用的场合下，温度波动大、热应力和机械应力大、用钢纤维增强可改善其抗热振性和耐机械震动性。

6.12 轻质（隔热）耐火浇注料

由轻质耐火骨料与粉料、结合剂和外加剂配制而成的可浇注成型的混合料称为轻质耐火浇注料。由于轻质浇注料体积密度小，热导率低因此也称隔热耐火浇注料。按体积密度分，隔热耐火浇注料可分为半轻质耐火浇注料，体积密度为1.0～1.8 g/cm³；轻质耐火浇注料，体积密度为0.4～1.0g/cm³；超轻质耐火浇注料，体积密度为<0.4 g/cm³。

按使用温度分轻质（隔热）耐火浇注料可分为三类：

① 低温隔热（轻质）耐火浇注料，使用温度为600～900℃；

② 中温隔热（轻质）耐火浇注料，使用温度为900～1200℃；

③ 高温隔热（轻质）耐火浇注料，使用温度为>12 00℃。

1）低温轻质浇注料　配制低温轻质耐火浇注料所用的原料主要有：膨胀蛭石、膨胀珍珠岩、硅藻土和低温陶粒等。可采用的结合剂有普通硅酸盐水泥、铝酸盐水泥和水玻璃等。配制膨胀蛭石浇注料时、膨胀蛭石颗料通常为1～8 mm，膨胀蛭石集料与水泥（硅酸盐水泥或铝酸盐水泥）的质量比可根据体积密度和耐压强度要求不同来调整，一般比例为（35～45）：（55～65）。其体积密度是随膨胀蛭石含量的提高而降低，与此同时强度和热导率也降低。用膨胀蛭石可配制烘干后体积密度在0.4～0.6 g/cm³、热导率在0.08～0.15 W/（m·K）的轻质浇注料。

配制膨胀珍珠岩浇注料时，所用的结合剂与膨胀珍珠岩浇注料相似，也可用磷酸盐作结合剂。用普通铝酸钙水泥作结合剂时，膨胀珍珠岩（粒度1～8 mm）与水泥质量比为（35～50）：（50～65）。在此比例范围内，膨胀珍珠岩浇注料的物理性能为：900℃烧后体积密度为0.3～0.7 g/cm³、耐压强度为0.5～0.9 MPa，线变化率为-（0.6%～1.2%），热导率（700℃）为0.06～0.18 W/（m·K）。

2）中温轻质浇注料　配制中温轻质浇注料所用的原料主要有粉煤灰漂珠、黏土质多孔熟料、轻质黏土砖料、页岩陶粒、黏土质陶粒以及硅酸铝纤维等。配制漂珠轻质浇注料的结合剂可采用铝酸钙水泥或磷酸二氢铝。用铝酸钙水泥作结合剂时，可掺入少量氧化硅微粉（烟尘硅），配比大致为：漂珠55%～70%、轻质黏土砖分10%～20%、铝酸钙水泥15%～25%、氧化硅微粉3%～5%和微量的外加剂。漂珠轻质浇注料的体积密度、耐压强度和热导率也是随着浇注料中漂珠含量的提高而降低的。表8.7-19为不同体积密度的漂珠轻质浇注料的物理性能。

表8.7-19　轻质漂珠浇注料物理性能

编号 \ 性能	B-1.0	B-0.8	B-0.6
体积密度/g·cm⁻³	0.9～1.0	0.7～0.8	0.5～0.6
1000℃烧后耐压强度/MPa	4～6	3～4	2～3
1000℃烧后线变化率/%	0.5～-1	-0.5～-1	-1～-1.2
热导率(350℃)/W·m⁻¹·K⁻¹	0.30～0.40	0.25～0.30	0.2～0.25

用黏土质多孔熟料配制轻质浇注料时，多孔熟料的粒度组成一般为10～5mm 40%～50%，5～2.5 mm 25%～35%，2.5～1.0mm 20%～30%。基质（粉料）是由铝酸钙水泥与黏土熟料粉组成。铝酸钙水泥加入量是根据耐压强度要求调节，耐压强度要求越高、水泥加入量也越大。一般骨料与粉料之比为（55～65）：（35～45）。在骨料中也可用漂珠取代部分多孔熟料来调节体积密度，粉料中也可加入适量的氧化硅微粉取代铝酸钙水泥，以形成水合与凝聚复合结合浇注料。典型的多孔熟料配制成轻质浇注料理化性能列于表8.7-20。

表8.7-20　轻质多孔熟料浇注料理化性能

编号		D-0.8	D-1.0	D-1.3
化学成分/%	Al_2O_3	≥35	≥40	≥45
体积密度(1000℃×3 h)/g·cm⁻³		0.8±0.1	1.0±0.1	1.3±0.1
线变化率（1000℃×3 h）/%		-1.1～0	-1.0～0	-0.6～0
耐压强度/MPa	110℃×24 h	≥1.5	≥3.0	≥5.0
	1000℃×3 h	≥2	≥3.0	≥6.5
热导率/W·m⁻¹·K⁻¹	700℃	≤0.25	≤0.35	≤0.4
	1000℃	—	≤0.40	≤0.45
使用温度/℃		1150	1200	1250

中温轻质浇注料除漂珠浇注料、多孔熟料浇注料使用较多外，还有陶粒（页岩陶粒、黏土陶粒）浇注料，和由几种中温轻质骨料复合配制成的轻质浇注料。此外，也可以采用硅酸铝短纤维加黏土熟料粉，用铝酸钙水泥或磷酸二氢铝加促硬剂而制成超轻质中温浇注料。

3）高温轻质浇注料　配制可在1200℃以上使用的高温轻质浇注料的原料有：高铝质、莫来石质、刚玉质、硅质和镁质等多孔熟料或轻质废砖料，氧化铝、氧化锆和莫来石质空心球，含铬或含锆硅酸铝质纤维，多晶莫来石纤维等。但由于原料来源和价格等问题所限，目前工业上采用较多的还是高铝质、莫来石质多孔熟料，少量特殊使用要求的采用氧化铝或氧化锆空心球以及高铝纤维与氧化铝纤维。配制高温轻质浇注料的结合剂有纯铝酸钙水泥、磷酸二氢铝、硫酸铝和硅溶胶等。

用Al_2O_3含量为65%～72%、体积密度为1.00～1.25 g/cm³的莫来石质多孔熟料作集料、纯铝酸钙水泥作结合剂并加有少量氧化硅微粉配制成的莫来石质轻质浇注料的理化性能列于表8.7-21。此类浇注料可直接用作1350℃使用的气氛炉内衬。

表8.7-21　莫来石质轻质浇注料理化性能

编号		MK-60	MK-65	MK-70
化学成分/%	Al_2O_3	59～61	64～65	68～70
体积密度/g.cm⁻³		1.25～1.40	1.45～1.50	1.50～1.60
1350℃烧后抗折强度/MPa		1.5～2.5	2.5～3.5	3.0～4.5
1350℃烧后线变化率/%		-(0.2～0.3)	0～-0.2	±0.2
热导率(800℃)/W·m⁻¹·K⁻¹		0.40～0.45	0.45～0.50	0.50～0.55
使用温度/℃		1250	1350	1450

用Al_2O_3含量大于98%，自然堆积密度为500～800 g/L的氧化铝空心球作为骨料，用α-Al_2O_3作为粉料，用纯铝酸钙水泥和反应性氧化铝作为结合剂配制而成的氧化铝空心球浇注料理化性能如下：Al_2O_3含量大于96%；110℃·24 h烘干后体积密度1.3～1.6 g/cm³；耐压强度3～8 MPa；1550℃烧后体积密度1.35～1.65 g/cm³；耐压强度4～12 MPa，真气

孔率55%～65%；热导率（热面温度1100℃）0.9～1.1 W/(m·K)。此类浇注料可直接用作高温（>1500℃）气氛炉的工作衬。

轻质耐火浇注料的应用范围很广，在冶金、机械、石油化工、电力和建材等工业部门的窑炉、热工设备、烟道和烟窗的内衬中，普遍采用轻质耐火浇注料作为隔热（保温）层。但现在随着轻质耐火浇注料材质的提高和制备技术的进步，也有不少场合直接用作气氛炉窑的工作衬。一般低、中温型轻质浇注料主要作隔热衬，不直接与火焰接触。而高温型轻质浇注料，有很大部分是直接用作不与炉内熔体或固体介质接触的工作衬。尤其是可用作各种加热炉和热处理炉的工作衬，可大大节省能耗。

7 耐火可塑料

采用捣固法施工的具有一定可塑性的耐火泥料称为耐火可塑料。耐火可塑料一般要制成泥坯状使用，施工时用捣锤捣打会产生塑性变形而不发生碎裂或塌落，作用力解除后仍能保持变形后的形状。在美国ASTM中，规定用可塑性指数测定仪测定时，变形指数大于15%者为可塑料，小于15%者为捣打料。在我国国标中规定：变形指数在15%～40%之间为可塑料。严格说耐火可塑料应当是一类半硬质的湿式塑性材料。可塑性指数大于40%时，保形性不好、受捣打震动作用易发生塌落，可塑性指数小于15%，捣打时易发生碎裂，难以捣固密实。

耐火可塑料的组成与其他不定型耐火耐火材料相似，是由耐火骨料和粉料、结合剂和增塑剂组成的，根据使用要求不同可以加有特殊外加剂，如保存剂、防缩剂、防冻剂等。

耐火可塑料的品种主要是根据所采用的结合剂和主材料的材质来分类。如按结合剂分类有黏土结合可塑料、磷酸结合可塑料、硫酸铝结合可塑料，焦油－沥青或树脂结合可塑料等。按材质分类有硅质、黏土质、高铝质、刚玉质、锆英石质、含碳和/或碳化硅质、镁质以及镁铬质等，也就是说各种性质的耐火原料均可制成相应的耐火可塑料。但大量使用的耐火可塑料主要是硅酸铝质（黏土质和高铝质）可塑料。

7.1 黏土结合可塑料

以可塑性黏土为结合剂，由黏土熟料或高铝熟料加工制成的具有一定粒度组成的骨料和粉料，和外加剂组成的混合料，经加水混练成泥料，再经加压或挤压成具有一定可塑性的砖坯状料称为黏土结合可塑料。黏土结合可塑料的特点是具有较好的抗热振性和抗剥落性能。

作为可塑料结合剂的结合黏土，多采用球黏土、木节黏土、高岭土。一般要求结合黏土本身具有较好的可塑性和烧结性，黏土中的胶体微粒子要多、吸湿大、含腐殖质要适当，伴生的矿物中非胶质物质要少、碱含量要低。黏土粒子要呈扁平状，以增大粒子间接触面积。也可加入增塑剂来提高结合黏土的可塑性，增塑剂应当是表面活性物质，它能吸附于黏土粒子表面或超细粉粒子表面而形成粒子间可滑移的相互连接键。可作为结合黏土增塑剂的物质有木质素横酸盐、甲基纤维素、羧甲基纤维素，聚丙烯酸酯，聚乙烯醇、萘磺酸盐等。但采用增塑剂时，必须通过试验来验证其对可塑性能的影响，因为有的增塑剂会影响可塑性的保存期和其他物理性能。

黏土结合可塑料的配料组成一般是：耐火骨料55%～65%，耐火粉料20%～30%，结合（软质）黏土10%～15%。耐火骨料允许的最大粒径为8 mm，骨料粒度组成为8～5 mm 35%～40%，5～3 mm 30%～35%，<3 mm 25%～30%。耐火粉料的粒度要求<0.074 mm占90%以上。结合黏土粒度应<0.074 mm的占95%以上。防缩剂（如蓝晶石或石英）一般是以耐火粉料加入。用黏土熟料、高铝熟料配制的4种硅酸铝质可塑料的理化性能列于表8.7-22。

表8.7-22 硅酸铝质可塑料理化性能

编号		A	B	C	D
化学成分/%	Al_2O_3	42	47	62	80
	SiO_2	51	48	31	13
体积密度/$g\cdot cm^{-3}$	110℃·24 h	2.19	2.25	2.38	2.61
	1350℃·3 h	2.08	2.10	2.24	2.56
烧后线变化率/%	110℃·24 h	−0.5	−0.4	−0.7	−0.4
	1350℃·3 h	+0.5	+0.5	+0.7	+0.6
冷态抗折强度/MPa	110℃·24 h	3.5	3.7	4.1	4.5
	1350℃·3 h	35	36	37	41
可塑性指数/%		15～25	15～25	15～25	15～25

黏土结合可塑料主要用于作轧钢加热炉的炉顶和炉墙衬体，也可用作各种热处理炉的内衬。作加热炉的内衬时一般使用寿命可达5年以上，作加热炉预热段的内衬使用寿命可达10年以上。

7.2 磷酸结合可塑料

以磷酸或酸性磷酸铝作结合剂，用黏土熟料、高铝熟料或刚玉作集料，加塑性耐火黏土和保存剂配制而成的塑性泥料称为磷酸结合可塑料。磷酸结合可塑料的特点是具有较好的中高温结合强度、耐磨性和抗热振性能好。

用磷酸或酸性磷酸铝作结合剂时，由于磷酸根会与可塑料基质中的塑性黏土，或高铝粉料、或刚玉细粉中的活性Al_2O_3反应，生成不溶性的正磷酸铝（$AlPO_4\cdot xH_2O$）沉淀物而导致可塑料过早硬化，使可塑料失去可塑性而无法施工。因此须加保存剂。试验证明可延缓磷酸结合可塑料发生过早硬化的保存剂有：草酸、柠檬酸、酒石酸、乙酰丙酮、5-磺酸水杨酸等等，其中以草酸保存效果较好，随其加入量的不同（1%～4%），保存期可由6个月延长至1年左右。

此类可塑料的骨料和粉料粒度组成与黏土结合可塑料相似。其增塑物质（剂）主要用塑性黏土，也可采用有机增塑剂。磷酸结合可塑料的组成为：耐火骨料（>100 μm）53%～65%，耐火粉料（<100 μm）35%～45%。结合剂用密度1.20～1.35 g/cm^3的磷酸溶液，加入为9%～11%，并配加有少量的防缩剂和保存剂。

在生产磷酸结合可塑性料坯时，应采取二步混练工艺，第一步先用相当于磷酸溶液总需要量的60%与耐火骨料、粉料和塑性黏土在一起混练，均匀后进行混练24 h，以使耐火集料能充分吸附磷酸溶液，并使耐火集料中含有的金属铁（由破粉碎时带入的）能与磷酸根充分反应放出H_2。然后进行第二步混练，混练时加入保存剂和余下的约40%磷酸溶液，混均达到所需可塑性指数时，再压制或挤压成坯，并用塑料膜将坯体密封存放。

用密度为1.25 g/cm^3磷酸溶液，用黏土熟料和高铝熟料配制成的磷酸结合可塑料的一般理化性能见表8.7-23。用磷酸铝溶液作结合剂，用刚玉作骨料、用α-Al_2O_3细粉和微粉作粉料可制备高温耐磨可塑料。

磷酸铝或磷酸结合可塑料在冶金、石化、电力和机械工业等工业窑炉上有广阔用途，主要用作耐热振、耐冲刷、耐磨衬体，如作加热炉的烧嘴，水泥回转窑的出料口，竖窑加料口、高温旋风分离器等内衬。

表 8.7-23 硫酸结合硅酸铝质可塑性理化性能

材质		黏土质	高铝质-Ⅰ	高铝质-Ⅱ
化学成分/%	Al_2O_3	45	60	72
体积密度 /g·cm^{-3}	110℃×24 h	2.25	2.55	2.60
	1000℃×3 h	2.20	2.50	2.55
	1350℃×3 h	2.15	2.42	2.50
抗折强度 /MPa	110℃×24 h	4.0	5.3	5.5
	1000℃×3 h	5.5	6.7	6.5
	1350℃×3 h	6.0	7.5	6.6
耐压强度 /MPa	110℃×24 h	25	32	30
	1000℃×3 h	30	45	43
	1350℃×3 h	45	47	46
烧后线变化 /MPa	110℃×24 h	-0.30	-0.25	-0.26
	1000℃×3 h	-0.20	-0.10	-0.22
	1350℃×3 h	-0.50	+0.35	+0.53
可塑性指数/%		15~25	15~25	15~25

7.3 硫酸铝结合可塑料

以硫酸铝溶液作结合剂，用黏土熟料、高铝熟料或刚玉作集料、配加塑性耐火黏土和外加剂而调制成的可塑性泥料称为硫酸铝结合可塑料。硫酸铝结合可塑料的高温性能与磷酸结合的相似，但生产成本较低。因此是较常用的耐火可塑料。

硫酸铝［$Al_2(SO_4)_3\cdot18H_2O$］是固态物质，使用时必须先将其溶解于水中调制成水溶液使用，在常温下固体硫酸铝溶解较慢，可采用热水或用热蒸汽来加速溶解。表 8.7-24 为硫酸铝加入量与所配制成的硫酸铝水溶液密度之间的关系。配制可塑料的硫酸铝溶液的密度一般为 1.15~1.20 g/cm^3。

表 8.7-24 硫酸铝加入量与所配制水溶液密度的关系

$Al_2(SO_4)_3$/%	1	2	4	6	8	10	12
$Al_2(SO_4)_3\cdot18H_2O$/%	1.94	3.88	7.76	11.64	15.52	19.4	23.28
密度/g·cm^{-3}	1.009	1.019	1.040	1.06	1.083	1.105	1.129
$Al_2(SO_4)_3$/%	14	16	18	20	22	24	26
$Al_2(SO_4)_3\cdot18H_2O$/%	27.16	31.04	34.92	38.8	42.68	26.56	50.44
密度/g·cm^{-3}	1.153	1.176	1.201	1.226	1.252	1.278	1.306

硫酸铝可塑料的配料组成为：耐火集料（骨料和粉料）80%~84%，塑性耐火黏土粉 10%~12%，外加剂（主要为体积稳定剂，如蓝晶石）5%~6%。硫酸铝溶液（密度 1.15~1.20 g/cm^3)加入量（外加）为 9%~13%。可塑料的粒度组成为：耐火骨料（>100 μm）与耐火粉（<100 μm）之比为（55~65）:（35~45）。

此类可塑料的混合与制坯工艺与磷酸结合可塑料相似，制备工艺为第一次混练→目困料→第二次混练→制坯。第一次混练时加入所需硫酸铝溶液的 60%~70%，目的在于使集料能很好的被硫酸铝溶液充分润湿。并使耐火集料中的铁能与硫酸根充分反应并释放出 H_2，以防止制成坯体后发生膨胀。第二次混练时加入余下的 30%~40%硫酸铝溶液，再将泥料机压或挤压制成料坯，并用聚乙烯薄膜密封包装，以防水分蒸发干涸而失去可塑性。典型的硫酸铝结合硅酸铝质可塑料理化性能见表 8.7-25。

表 8.7-25 硫酸铝结合硅酸铝可塑料理化性能

材质		黏土质	高铝质-A	高铝质-B
化学成分/%	Al_2O_3	43	60	73
耐压强度/MPa				
	110℃×24 h	13.0	21.0	13.5
	1000℃×3 h	21.1	29.1	21.0
	1400℃×3 h	30.0	48.0	46.2
抗折强度/MPa				
	110℃×24 h	3.7	4.2	3.8
	1000℃×3 h	3.1	4.3	4.1
	1400℃×3 h	7.0	7.5	8.3
烘干后体积密度/g·cm^{-3}		2.26	2.34	2.60
1400℃烧后线变化 /%		+0.20	+0.40	+0.10
热膨胀系数(1200℃)/$10^{-6}K^{-1}$		5.1	5.3	5.5
可塑性指数/%		15~30	15~30	15~30

硫酸铝结合可塑料的应用范围与黏土结合可塑料相同，但硫酸铝结合可塑料的力学强度要比黏土结合的高，适用于作要求具有较高结构强度的工业炉内衬；如可作环形加热炉炉底预制块、锻造炉炉衬、竖窑内衬等。

8 耐火捣打料

采用捣固法施工的半湿或湿状态的耐火混合料称为耐火捣打料。与耐火可塑料不同，此类耐火混合料是一种低塑性或无塑性捣固材料，是依靠强制捣固而形成致密体，再经加热烘烤或焙烧发生硬化而获得一定的结构强度。现在捣固法施工的材料，除可塑料（湿式捣打料）和捣打料（半湿式捣打料）外，还有干式捣打料（不含液体的捣打料），是一种完全无塑性捣打料，见干式捣打料一节。

过去耐火捣打料的材质与品种较多，使用范围较广，但由于捣打施工劳动施度大，施工作业时间长，难以获得均匀的整体衬体，已逐渐被其他施工方法的不定形耐火材料所取代。现在使用这种半湿式状态的捣打料场所不多。目前捣打料的主要品种有：铝-镁质捣打料，高铝（或刚玉）-碳化硅-碳质捣打料，碱性耐火捣打料和锆莫来石质捣打料等。

8.1 铝-镁质捣打料

这是一类以氧化铝和氧化镁为主要成分的可捣固成型的半湿式混合料，是用高铝热料（一级或特级矾土熟料）或刚玉作骨料和粉料，用水玻璃溶液作结合剂调制而成的泥料。捣打料的组成比例为：高铝熟料（或刚玉）骨料和粉料 88%~92%，烧结或电熔镁砂粉 8%~12%，外加水玻璃溶液 7%~10%。捣打料的粒度组成为：最大粒度 10~15 mm，骨料（>100 μm）和粉料（<100 μm）之比为（60~65）:（35~40），而骨料中粗骨料（>8 mm）与细骨料（<1 mm）之比为（60~70）:（30~40）。

捣打料组成中烧结或电熔镁砂是以细粉形式加入基质中，目的在于使用中 MgO 与 Al_2O_3 能发生原位反应生成铝镁尖晶石（$Al_2O_3\cdot MgO$），尖晶石的生成既可补偿捣打料的烧结收缩，又可提高抗高温熔渣的渗透性和侵蚀性。

结合剂应采用高模数水玻璃溶液，因为模数小，Na_2O 含量越高，会降低捣打料的高温抗渣性。一般采用模数大于 2.6、密度 1.2~1.3 g/cm^3 的水玻璃溶液作结合剂。用特级高铝熟料和中档烧结镁砂配制成的铝-镁质捣打料的一般理化性能如下：化学成分 Al_2O_3 70%~75%，MgO 6%~10%，烘

干后体积密度 2.60 ~ 2.75 g/cm³，耐压强度45 ~ 55 MPa。1400℃·3 h 烧后是气孔率 22% ~ 23%，耐压强度 70 ~ 85 MPa，线变化率 –（2.0% ~ 0.8%）。

铝－镁质捣打料可用作钢包整体捣打内衬、感应炉内衬、电炉出钢槽内衬以及与高温金属溶液和溶渣接触的高温容器等。

8.2 高铝-碳化硅-碳质捣打料

由高铝熟料、碳化硅、碳素材料、结合剂和外加剂组成的用捣打法施工的混合料称为高铝－碳化硅－碳质捣打料。此类捣打料主要用作中、小高炉出铁沟和渣沟内衬。出铁沟和渣沟捣打料的化学组成如图 8.7-13，出铁沟的主成分为 Al_2O_3 45% ~ 69%、SiC + C 为 10% ~ 25%，渣沟料的主成分为 Al_2O_3 35% ~ 45%，SiC + C 为 15% ~ 30%。

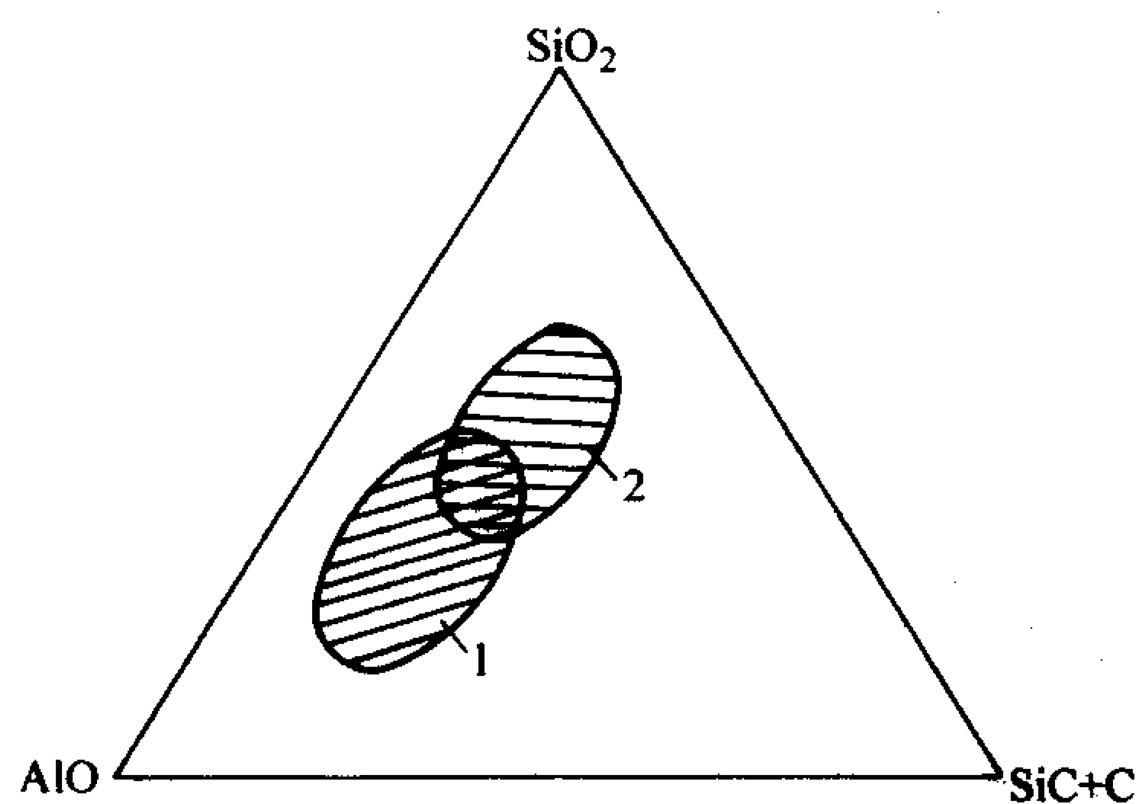


图 8.7-13 高铝-碳化硅-碳质出铁沟捣打料组成所处位置
1—出铁沟组成；2—渣沟组成

配制此类捣打料的高铝矾土熟料要求杂质（Fe_2O_3、R_2O）含量越低越好，吸水率小于 4.5%，其粒度组成为粗颗粒（2 ~ 8 mm）40% ~ 60%，中颗粒（0.074 ~ 2 mm）10% ~ 20%，细颗粒（< 0.074 mm）30% ~ 40%。碳化硅应用黑色碳化硅，粒度为小于 100 目。碳素材料可采用冶金焦或石墨，要求杂质含量低，固定碳含量高。为了提高捣打料的作业性能和使用中的烧结性能。还可加软质黏土或膨润土。根据使用温度不同还可加入不同温度下的助烧结剂。

此类捣打料用的结合剂有沥青、焦油（蒽油）+ 沥青、液态酚醛树脂、磷酸二氢铝等。用沥青作结合剂时，调制捣打料时需加水调和，捣打后使用前需烘烤。用焦油（或蒽油）+ 沥青作结合剂时，调配打捣打料时无需加水，捣打后无需烘烤可直接通铁水，为免烘烤捣打料，但使用中烟气较大，会污染环境。用液态酚醛树脂作结合剂时，也无须加水，不须烘烤直接投入使用，也属免烘烤捣打料，对环境污染轻，但捣打料保存期较短，最好现场调配直接使用。用磷酸二氢铝作结合剂时，抗铁水和熔渣的侵蚀性较差，只能作小高炉出铁沟内衬，现已基本上不用磷酸二氢铝作结合剂。

用于改善高铝－碳化硅－碳质捣打料性能的添加剂包括有防氧化剂、增塑剂、浸润剂、防缩剂等。加防氧化剂的目的在于防止碳素材料过分氧化，通常采用金属硅粉、金属铝粉作为防氧化剂。增塑剂一般采用塑性黏土。加浸润剂的目的在于使碳化硅、碳素材料能与氧化物耐火材料很好地混合在一起。加防缩剂在于防止使用中收缩过大而使沟衬产生裂纹，一般可用硅石细颗粒作防缩剂。表 8.7-26 为酚醛树脂结合的免烘烤 Al_2O_3 – SiC – C 质捣打料理化性能。

现在中、小高炉出铁沟用高铝－碳化硅－碳质捣打料已逐渐由需烘烤型向免烘烤型过渡。免烘烤型捣打料的优点在于可节省修沟时间，也可避免烘烤过程中碳素材料发生过分氧化，而使沟衬的抗熔渣渗透性和抗侵蚀性降低。

表 8.7-26 高炉出铁沟用 Al_2O_3 – SiC – C 质免烘烤捣打料理化性能

项目			规格值
化学组成/%	Al_2O_3	≥	65.0
	SiC + C	≥	12.0
体积密度/g·m⁻³	220℃ × 16 h 1450℃ × 3 h	≥ ≥	2.4 2.2
线变化率/%	220℃ × 16 h 1450℃ × 3 h		±0.3 ±0.8
抗折强度/MPa	220℃ × 16 h 1450℃ × 3 h	≥ ≥	6.0 4.0
耐压强度/MPa	220℃ × 16 h 1450℃ × 3 h	≥ ≥	20.0 15.0

8.3 碱性耐火捣打料

碱性耐火捣打料是由烧结或电熔镁砂（或镁钙砂、镁钙铁砂）、结合剂和外加剂（烧结剂）组成的半湿状态可捣打施工的混合料。碱性耐火捣打料有含水碱性捣打料和无水碱性捣打料之分。含水碱性耐火捣打料不能直接用水来调制捣打料，因为水会与 MgO 反应生成 $Mg(OH)_2$ 而导致捣打衬体胀裂或碎裂。因此必须用能防止镁砂水化生成 $Mg(OH)_2$ 的结合剂，这类结合剂包括有氯化镁（卤水 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$）水溶液，硫酸镁水溶液，水玻璃和聚磷酸盐水溶液等，它们能与 MgO 反应生成复合盐（或络合盐）而产生结合作用。

过去含水碱性耐火捣打料主要是用卤水来调制，主要用于构筑或修补电炉和平炉熔池与出钢槽。现在已逐渐改用聚磷酸溶液作结合剂，这类结合剂可以更有效地防止镁砂水化，但成本较高。

无水碱性耐火捣打料是用脱水焦油和沥青，或液状酚醛树脂作结合剂。配料组成为镁砂（或镁钙砂）86% ~ 90%，烧结剂（氧化铁粉或镁钙铁砂）2% ~ 3%，沥青粉或石墨粉 3% ~ 7%，外加脱水焦油或液状酚醛树脂 9% ~ 11%。配料粒度组成一般为 3.5 ~ 1.5 mm 40%，1.5 ~ 0.5 mm 20%，< 0.5 mm 40%。采用湿碾机混练。此类捣打料可用作电炉炉底和炉坡衬体材料和修补料，也可作转炉镁碳砖与永久衬之间的填充捣打料。

8.4 锆英石质耐火捣打料

锆英石质捣打料是用磷酸或酸性磷酸铝作结合剂，用锆英石（或锆英石加刚玉）作集料（骨料与粉料），加适量的助烧结剂配制而成的，采用捣打法施工的半湿状态混合料。锆英石的理论化学成分为：ZrO_2 67.2%，SiO_2 32.6%。用于作捣打料的锆英石要求 ZrO_2 含量不小于 63%。锆英石在高温加热过程中会分解成单斜 ZrO_2 和非晶质 SiO_2，锆英石的分解温度受杂质含量影响很大，其分解温度范围为 1540 ~ 2000℃，纯的锆英石约从 1540℃开始缓慢分解，700℃以上迅速分解，到 1870℃时分解率可达 95%。

锆英石的烧结是靠高温下的固相扩散作用进行的，其速度很慢，难于充分烧结，加入某些氧化物可促进烧结。研究表明：在 1500℃下对锆英石烧结有促进作用的氧化物有 Na_2O、K_2O、MgO、CaO、ZnO、B_2O_3、MnO、Fe_2O_3、Co_2O_3 和 NiO 等。但必须注意，有些氧化物会显著促进锆英石分解，大量的锆英石分解会造成捣打料的体积稳定性变差，因

此要通过试验来选择适当的助烧结剂及其加入量。

锆英石的烧结性对配制成的捣打料来说是很重要的，除助烧结剂外，锆英石的粒度也是影响烧结的重要因素。表 8.7-27 为不同细度的锆英石试样在不同温度下保温 3 h 烧后的体积收缩率和体积密度。显然，试样的体积收缩是随着 350 目细粉含量越高和焙烧温度越高而越大。因此对捣打料来说，必须考虑粒度组成要合理，既要保证很好地烧结，又不出现过大的收缩。

表 8.7-27 锆英石的烧结特性

试样配比/%		体积收率/%			体积密度/g·cm^{-3}		
锆英石砂	350 目细粉	1500℃	1600℃	1700℃	1500℃	1600℃	1700℃
50	50	1.8	3.8	3.8	3.28	3.33	3.35
40	60	2.5	4.7	4.8	3.20	3.25	3.35
30	70	3.5	6.9	7.9	3.16	3.12	3.21
0	100	2.5	7.7	10.3	2.88	2.98	3.02
-4 μm 细粉：100%		11.9	23.6	28.6	2.76	3.40	3.90

采用磷酸或磷酸二氢铝作锆英石质捣打料的结合剂时，其磷酸或磷酸盐溶液的密度可根据结合强度要求不同而异，一般在 1.25～1.52 g/cm³之间，加入量为 6%～8%。典型的锆英石质捣打料的理化性能列于表 8.7-28。

表 8.7-28 典型的锆英石质捣打料理化性能

型号	Z-65	Z-63	Z-60	Z-57
化学成分/%				
ZrO_2+HfO_2	64～65	62～63	25～26	25～26
SiO_2	32.33	30～32	12～13	12～13
Al_2O_3	—	—	59～60	56～57
P_2O_5	2.5～3.0	4～4.5	2～2.5	4.5～5
物理性能				
耐火度/SK	37	37	37	37
最高使用温度/℃	1600			
干燥收缩/%	±0	0.1	±0	±0
1600℃烧后收缩/%	1.0	1.20	0.80	1.0
线膨胀率（1600℃）/%	0.7	0.7	1.2	1.2
400℃烧后耐压/MPa	8～12	60～70	14～16	80～90
1000℃烧后耐压/MPa	20～30	—	23～25	90～100
1600℃烧后耐压/MPa	40～50	75～80	55～60	100～110
粒度范围/mm	0～3	0～3	0～1	0～3
施工用量/t·m^{-3}	3.3～3.5	3.3～3.4	3.0	3.0
储存期	12	12	12	12
应用	熔池底层热修补用		冷热修补用	

锆英石质捣打料主要用于玻璃窑熔池熔铸锆刚玉莫来石砖下面作底部垫衬，也可作硅砖砌体膨胀缝的填料和硅质与高铝质耐火制品之间的过渡层材料，以及某些感应炉及熔体流槽的内衬。含锆英石质捣打料也曾用于作钢包内衬，但由于成本较高，资源有限，现已不采用。

9 喷射耐火材料

利用高速气流作为载体进行喷射施工的耐火材料称喷射耐火材料，它包括用于修补损坏衬体的喷补料和用于构筑新衬体的喷涂料。由于喷射施工无须架设模板，因此这一类施工法也称为无模施工法，其特点是省工省力、施工速度快。

喷射耐火材料料按受喷补衬体上接受喷射物料的状态可分为两大类：Ⅰ冷物料喷射法；Ⅱ熔融物料喷射法。冷物料喷射法是靠含水胶结物使耐火物料黏附于受喷衬体上。冷物料喷射法又可按进入喷嘴前的物料润湿程度分为五种：①干式喷射法；②潮式（半湿式）喷射法；③湿式喷射法；④泥浆喷射法；⑤混合喷射法。熔融物料喷射法（简称熔射法）是靠可燃气燃烧获得的高温火焰或等离子弧将耐火物料熔融或半熔融后喷射黏附于受喷补衬体上，按热能来源不同又可分为①火焰喷射法、②等离子喷射法、③溅渣法（转炉溅渣护炉法），按热能来源不同又可分为①火焰喷射法、②等离子喷射法、③溅渣法（转炉溅渣护炉法）。上述分类见图 8.7-14。

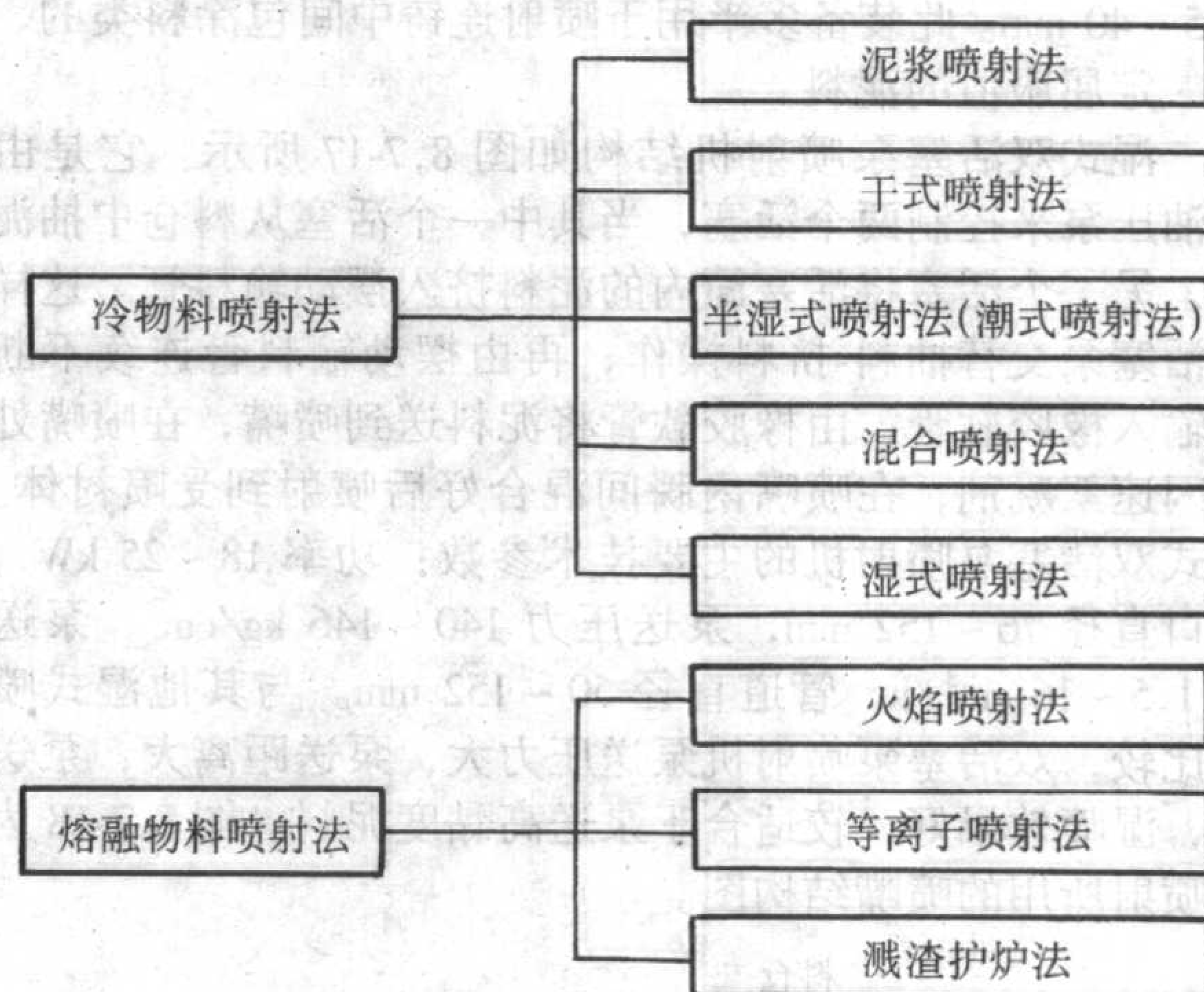


图 8.7-14 喷射耐火材料喷射方法分类

除上述分类外，还可按受喷补衬体的表面温度状态分为：①冷态喷补（喷涂），指受喷补衬体处于常温下；②热态喷补（喷涂），指受喷补衬体表面温度在约 700℃以上。

喷射耐火材料近一二十年来有较快的发展，现已由早期的泥浆法、干式喷射法、半湿式喷射法向湿式喷射法和新的火焰喷射法发展。现在湿式喷射法已得到推广应用，其特点主要在于施工时不产生粉尘，可改善作业环境，喷射施工回弹少，可节约原材料。

9.1 喷射耐火材料施工装备

喷射耐火材料的施工装备结构形式较多，但目前喷射施工中最常用的有：①冷物料干式喷射法用的旋转布料筒供料的喷射机；②冷物料湿式喷射法用的螺旋泵喷射机和双活塞泵喷射机；③熔融物料喷射法用的丙烷气火焰喷射装置。下面介绍几种典型喷射施工装置。

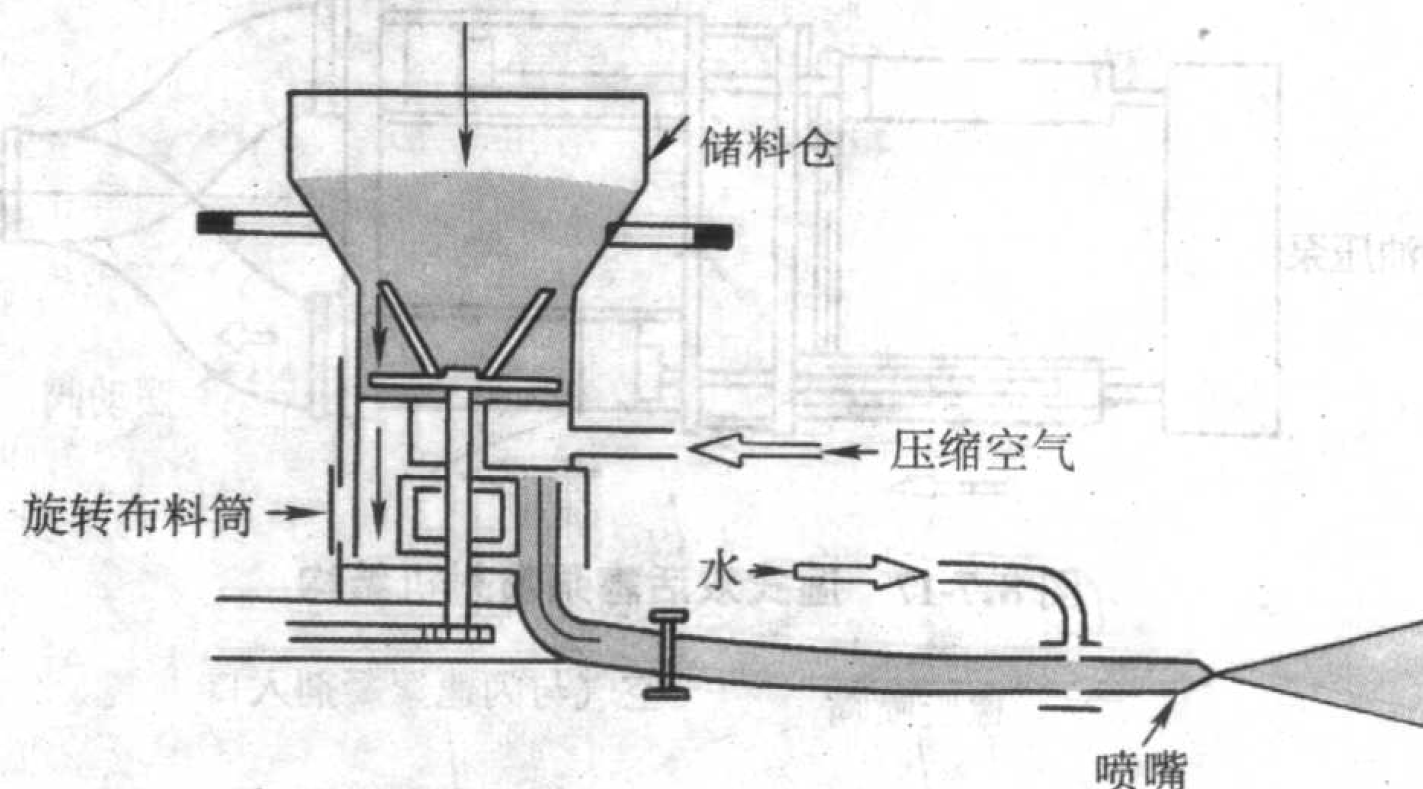


图 8.7-15 旋转布料筒供料喷射机结构

旋转布料筒供料的喷射机结构见图 8.7-15，其储料仓为敞开式，加入料仓中的料经旋转搅动器布料，落入储料仓下部出料口进入旋转布料筒，布好料的筒旋转一定角度，上口与来自空气压缩机汽缸来的压缩空气对接，压缩空气将物料送入输料管道直到喷嘴，在喷嘴处与水混合后喷射到受喷衬

体上，喷射机的主要技术参数为：有喷射量 1～3 m^3/h 的不同型号喷射机，料管直径为 ϕ25～50 mm，工作风压为 0.2～0.5 MPa，电动机功率为 1.5～3 kW，允许最大骨料粒径为5～8 mm。

湿式螺旋泵喷射机结构见图 8.7-16。它是由料仓、螺旋给料器、混合机、漏斗、单轴偏心泵、橡胶输料管、喷嘴（带压缩空气入口）组成的，其主要技术参数为：所需压缩空气压力为 > 0.39 MPa，喷射量为 10～40 kg/min、空气量 > 0.5 m^3/min，输料管内径为 ϕ50 mm，喷嘴内径为 ϕ25～40 mm。此装备多半用于喷射连铸中间包涂料类的、具有一定屈服值的泥料。

湿式双活塞泵喷射机结构如图 8.7-17 所示。它是由两个油压泵来控制两个活塞，当其中一个活塞从料仓中抽泥料时，另一个活塞将活塞筒内的泥料挤入摆动输料管。这样两个活塞泵交替抽料-挤料操作，再由摆动输料管连续不断将料输入橡胶软管，由橡胶软管将泥料送到喷嘴，在喷嘴处加入闪速絮凝剂，在喷嘴内瞬间混合好后喷射到受喷衬体上。湿式双活塞泵喷射机的主要技术参数：功率 18～25 kW，出料口直径 76～152 mm，泵送压力 140～146 kg/cm^2，泵送速度 1.5～16 cm^3/h，管道直径 50～152 mm。与其他湿式喷射机比较，双活塞泵喷射机泵送压力大，泵送距离大，泵送稳定，湿喷效果好，较适合于泵送高黏度泥料。图 8.7-18 为湿式喷射所用的喷嘴结构图。

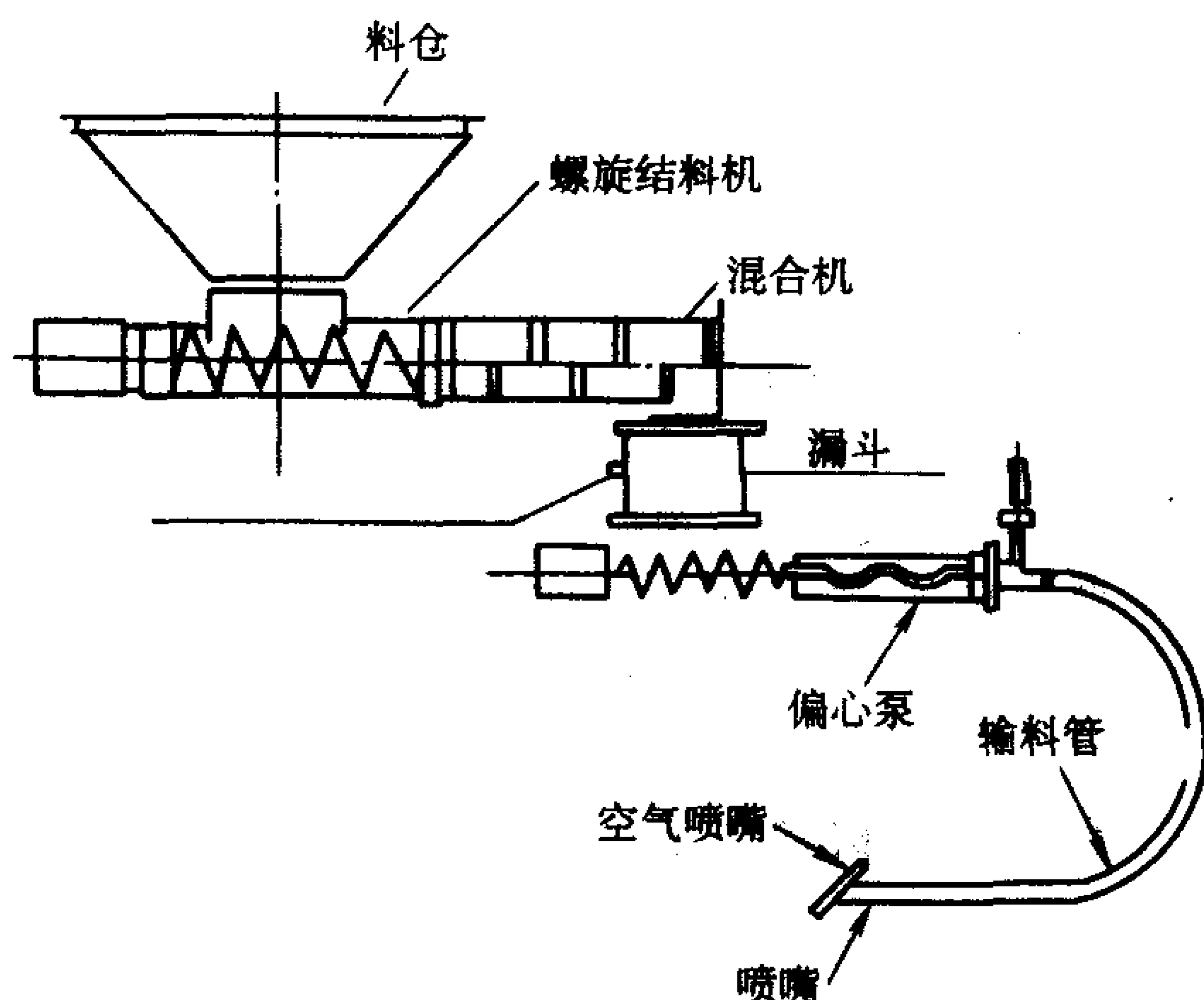


图 8.7-16 湿式螺旋泵喷射机结构

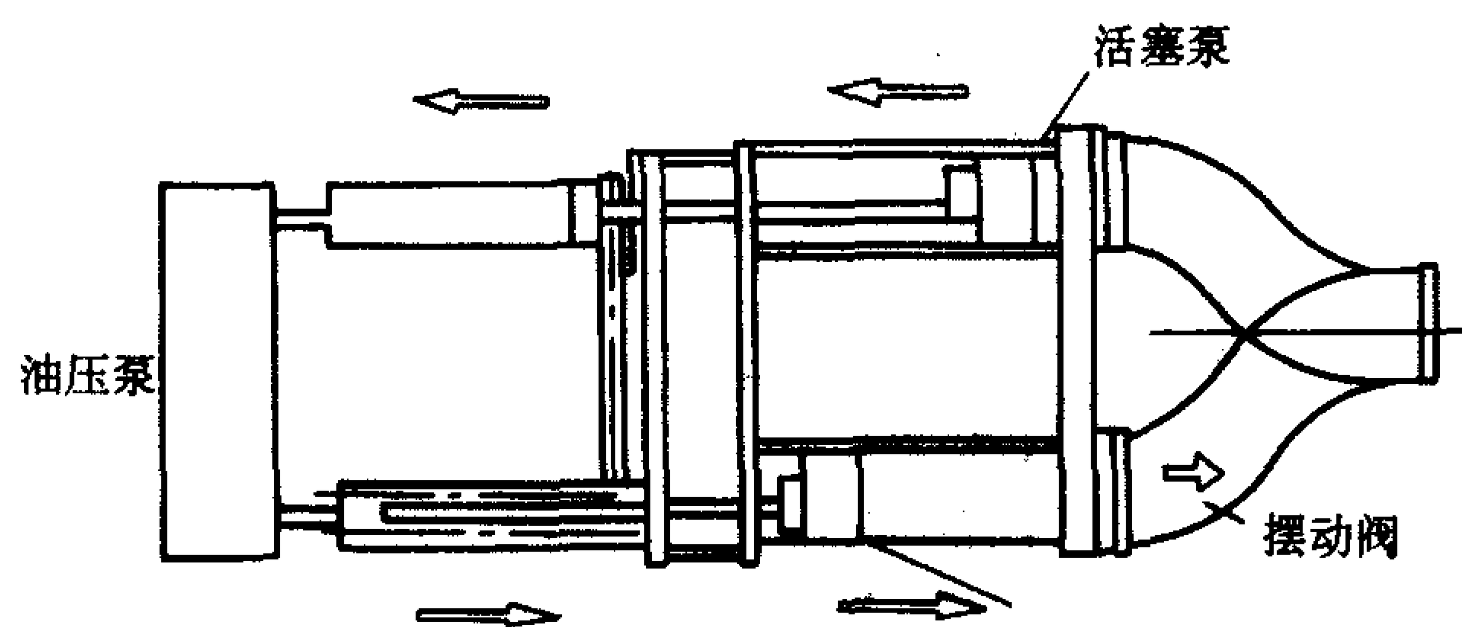


图 8.7-17 湿式双活塞泵喷射机结构

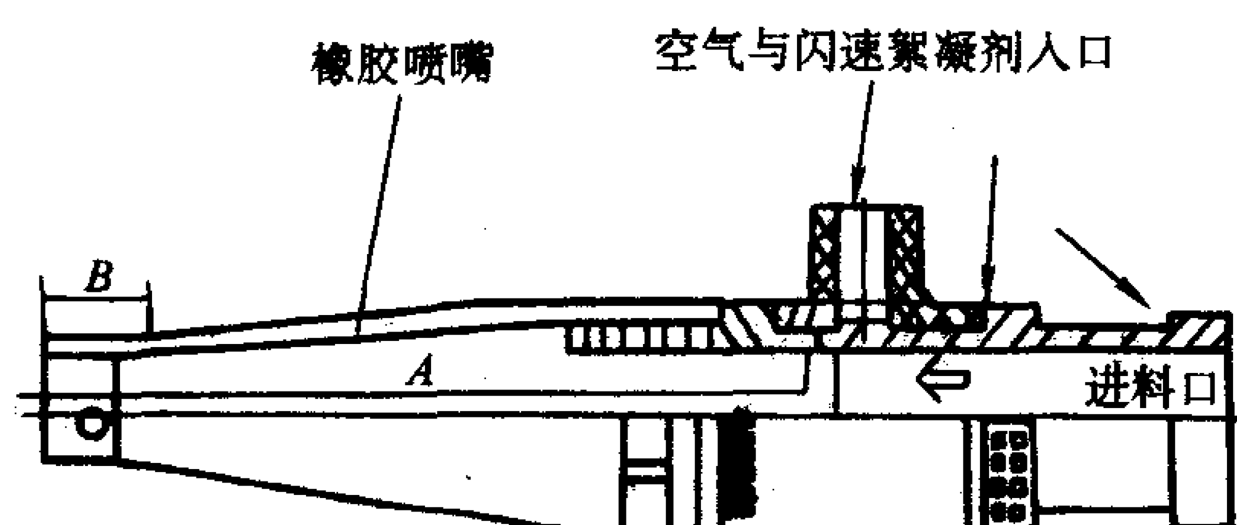


图 8.7-18 湿式喷射用喷嘴结构

燃气火焰喷射装置系统见图 8.7-19。此装置包括有丙烷气、氧气、氮气和粉料供给系统，以及水冷系统。

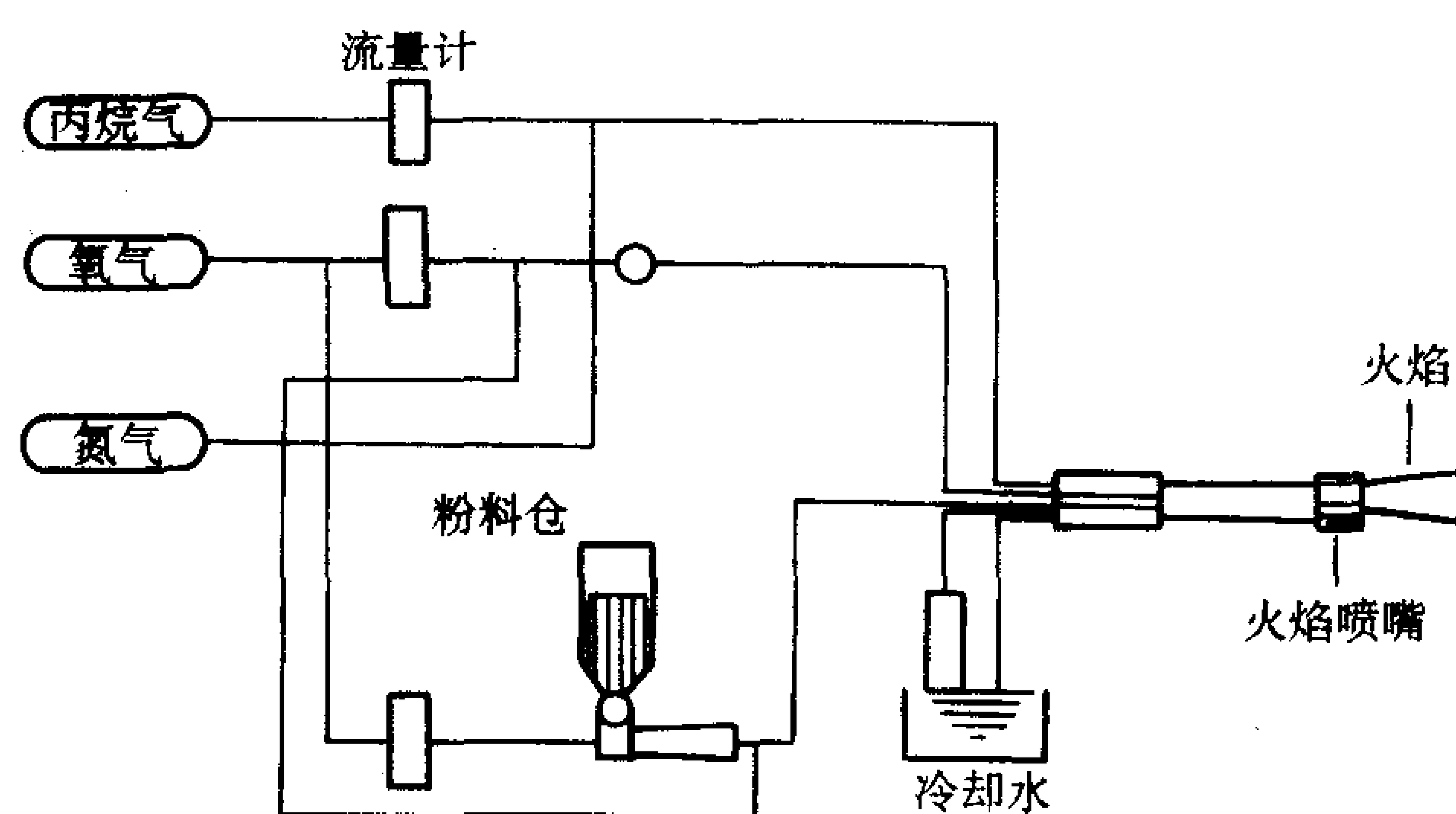


图 8.7-19 燃气火焰喷射装置示意图

所采用的喷嘴有单排式和双排式。图 8.7-20 为普通火焰喷补烧嘴和大容量火焰喷补烧嘴结构图。

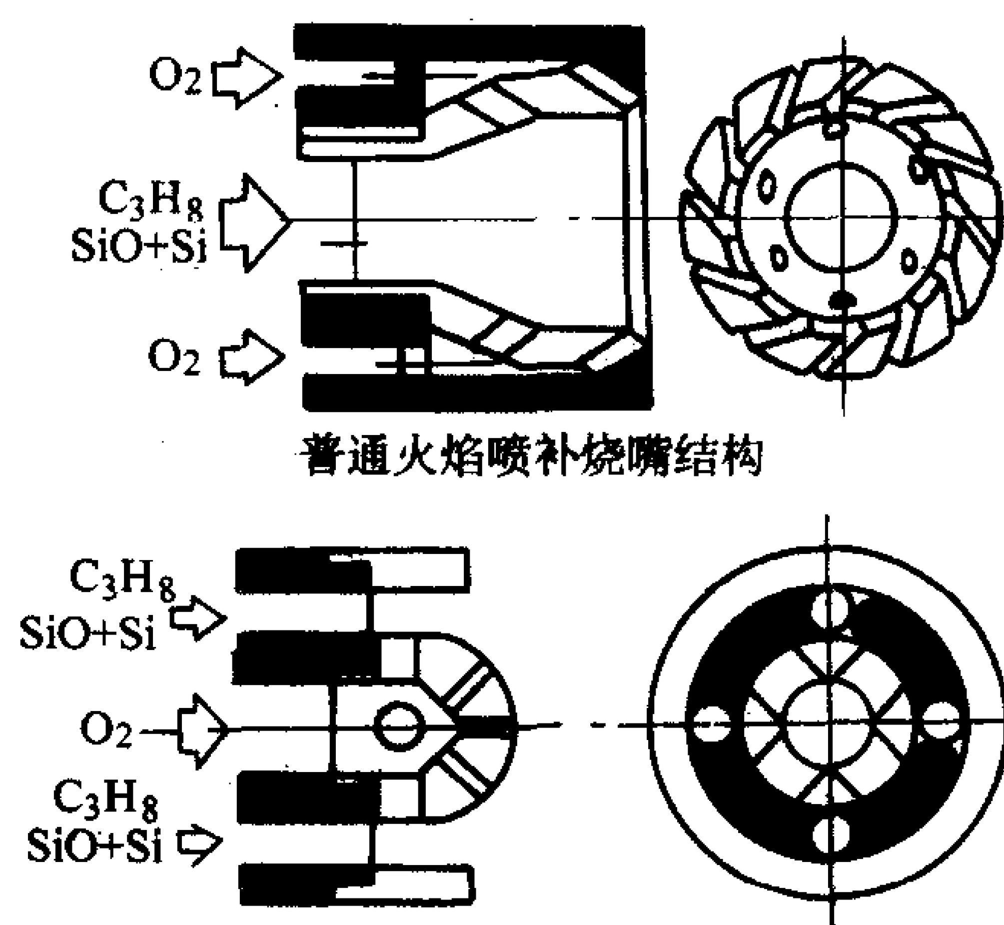


图 8.7-20 大容量的烧嘴结构

以丙烷气为燃料，加氧气获得火焰温度可达到 2 400～2 500℃的高温，喷补能力可达到 3 000～6 000 kg/h。此喷补装置火焰温度高、附着率高、附着牢固、喷补层致密，适合于喷补焦炉内衬、真空脱气装置内衬以及转炉、钢包、热风炉等冶金炉内衬的喷补。

9.2 硅酸铝质喷射耐火材料

以 Al_2O_3 和 SiO_2 为主要成分的耐火喷射料属硅酸铝质喷射料，有重质、半轻质和轻质喷射料之分。重质喷射料是指体积密度不小于 1.8 g/cm^3 的喷射料，半轻质喷射料的体积密度为 1.3～1.8 g/cm^3，轻质喷射料的体积密度小于 1.3 g/cm^3。重质喷射（涂）料主要作工作衬或修补料，半轻质喷射料既可作隔热衬体，又可作低中温气氛炉工作衬体，而轻质喷射料主要用作保温和隔热衬。

重质喷涂料是用黏土熟料或高铝熟料作为骨料和粉料，用普通或纯铝酸钙水泥作为结合剂，和外加剂配制而成的。铝酸钙水泥加入量一般为 15%～25%。喷涂料的粒度组成对喷涂料的作业性（附着率和堆积密度等）和施工后衬体的物理性能有很大的影响，因此必须适当控制，一般粒度组成为 5～2 mm 30%～35%，2～0.088 mm 25%～30%，< 0.088 mm 35%～40%。采用干法喷涂时的加水量约为 10%～16%。

半轻质喷涂料是用黏土质或高铝质致密骨料与其轻质骨料按一定比例配合，再加适量的同材质粉料，用普通铝酸钙水泥或固态粉状速溶硅酸钠（加氟硅酸钠促凝剂）作结合剂和外加剂配制而成的。其体积密度的高低是依靠致密耐火骨料和轻质耐火骨料的比例不同来调配的，也可直接用半轻质

骨料配制。所采用的轻质或半轻质骨料有多孔黏土熟料或高铝熟料、黏土质或高铝质陶粒、粉煤灰漂珠等。用铝酸钙水泥作结合剂时加入量为 20% ~ 25%。若用固态粉状硅酸钠作结合剂时，其加入量为 2% ~ 5%，还需加入适量的促凝剂。粒度组成与重质喷涂料相似。采用干法喷涂时加水量为 15% ~ 20%。

轻质喷涂料是用轻质熟料作骨料，用普通铝酸钙水泥或硅酸盐水泥作粉料和结合剂，和外加剂配制而成的，所采用的轻质熟料包括有：粉煤灰漂珠、膨胀珍珠岩、膨胀蛭石、多孔黏土熟料、黏土陶粒，轻质砖砂和硅酸铝短纤维等。通常轻质喷涂料是根据使用要求（体积密度、热导率）不同，由几种轻质熟料搭配组成的。骨料的粒度组成必须根据作业性能（附着率、堆积密度）和施工体的物理性能（结合强度和热导率）来调配，一般为 5 ~ 1.2 mm 35% ~ 40%；1.2 ~ 0.3 mm 20% ~ 30%，< 0.3 mm 20% ~ 30%。水泥加入量为 25% ~ 35%。采用干法喷涂时的加水量为 20% ~ 40%。

硅酸铝质喷涂料主要用作工业炉烟道和烟窗内衬，高炉与热风炉隔热衬，回转窑窑外分解旋风分离器内衬，石油化工工业催化裂化装置的隔热衬和工作衬，钢包和中间包隔热衬、轧钢加热炉和各种热处理炉隔热衬或工作衬等。表 8.7-29 为高炉与热风炉不同部位用耐火喷涂料的技术性能，表 8.7-30 为一般烟囱和烟道用耐火喷涂料技术性能。

表 8.7-29 高炉和热风炉用耐火喷涂料技术性能

指标	T1	T2	T3	T4	T5
耐火度/℃	≥1530	≥1580	≥1610	≥1580	≥1530
体积密度/$g \cdot cm^{-3}$	(1200℃) ≥1.7	(1300℃) ≥1.7	(1400℃) ≥1.8	(1300℃) ≥1.4	(1200℃) ≥2.0
抗折强度/MPa	(110℃) ≥4.0 (1200℃) ≥0.3	(110℃) ≥4.0 (热态) (1300℃) ≥0.3	(110℃) ≥4.0 (热态) (1400℃) ≥0.3	(110℃) ≥2.0 (热态) (1300℃) ≥0.3	(110℃) ≥1.5 (酸处理后) (110℃) ≥1.0
加热线变化/%	(1200℃, 3 h) ±1.0	(1300℃, 3 h) ±1.0	(1400℃, 3 h) ±1.0	(1300℃, 1 h) ±1.0	(养护烘干后) (110℃) ±0.4
热导率/$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$				350℃, ≤0.3	
最高使用温度/℃	Al_2O_3 ≥30 Fe_2O_3 ≤2.0	Al_2O_3 ≥35	Al_2O_3 ≥45	Al_2O_3 ≥35	Al_2O_3 ≥55 CaO≤0.5
化学成分/%	1200	1300	1400	1300	1200
主要用途	高炉煤气上升管、下降管内衬等	高炉炉壳，热风炉燃烧室和蓄热室直筒段的炉壳内衬等	高炉热风围管，热风炉混合室炉壳内衬等	高炉热风围管，热风炉热风管隔热内衬等	热风炉炉顶内衬等

注：T1、T2、T3、T4、T5 为耐火喷涂料牌号。

表 8.7-30 烟囱和烟道用耐火喷涂料技术性能

指标	P1	P2	P3
体积密度 /$g \cdot cm^{-3}$	(110℃) 1.8~2.0	(110℃) 1.25	(110℃) 1.8~1.9
抗折强度 /MPa	(110℃) ≥8 (300℃) ≥6	(110℃) ≥13 (1000℃) ≥7	(110℃) ≥3 (1200℃) ≥1.5
耐压强度 /MPa	(110℃) ≥45 (300℃) ≥30		(110℃) ≥10 (1200℃) ≥3
加热线变化/%	(110℃) ≥0.1 (300℃) ≥0.1	(110℃) ≥0.3 (1000℃) ≥1.2	(110℃) ≥0.2 (1200℃) ≥1.2
热导率/ $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	(110℃) 0.7 (250℃) 0.75	(350℃) 0.28	(800℃) 0.65 ~ 0.75
主要用途	烧结厂和电厂的烟囱内衬等	加热炉烟道烟囱隔热内衬等	加热炉烟道内衬等

注：P1、P2、P3 为耐火喷涂料牌号

喷射操作技术对喷涂附着率和喷涂层质量有着很大影响，因此喷涂操作应注意如下问题：①加水量要适当，加水过大，涂层易发生流淌，过小润湿不均匀，附着率低，回弹大；②喷射时风压风量要适当，过大时回弹大，过小时黏着力不足，易发生脱落；③喷嘴与受喷面距离要适当，一般为 0.8 ~ 1 mm，并要与风压相配合，风压大时距离相应大些，反之距离应小些，否则也会导致回弹率升高，或涂层致密性下降；④每次喷涂厚度要适当，厚度大于 50 mm 时要分层喷涂，以免一次喷涂过厚发生脱落或塌落；⑤喷枪要与受喷面保持垂直，否则回弹率增大，喷嘴要均匀地上下左右连续移动，以保证涂层组织结构均匀。

9.3 碱性喷射耐火材料

以 MgO 或 MgO 和 CaO 为主要成分的耐火喷射料属碱性喷射耐火材料。碱性喷涂料主要用作电炉、转炉、钢包和有色冶金炉的热修补料，以及连铸中间包工作衬涂料。热修补料一般采用干法喷补，而中间包工作衬涂料是采用湿式喷涂法。

转炉和电炉用干式碱性喷补料是用烧结或电熔镁砂、或镁钙砂作为骨料和粉料，用聚磷酸盐或硅酸钠（水玻璃）作为结合剂，及外加剂配制而成的，因此一般称为镁质或镁钙质喷补料。配制喷补料所用的镁砂要求 MgO 含量大于 90%，CaO/SiO_2 比大于 1.8，SiO_2 含量越低越好，以减少高温下形成低熔融的硅酸盐相。

用聚磷酸盐作结合剂时可采用的聚磷酸盐有三聚磷酸钠，六偏磷酸钠和多聚磷酸钠。也可用聚磷酸盐加消石灰作结合，高温下可生成具有较好结合强度的复合盐 $Na_2O \cdot 2CaO \cdot P_2O_5$ (NC_2P)。用硅酸钠作结合剂时要求采用速溶型固态水玻璃，模数以 2.5 ~ 2.7 较合适。

碱性干式喷补料的粒度组成一般为 1 ~ 3 mm 40%，0.088 ~ 1 mm 20%，< 0.088 mm 40%。普通转炉和电炉用喷补料的理化性能为：MgO 75% ~ 93%，CaO 2% ~ 10%。体积密度 2.50 ~ 2.70 g/cm^3，抗折强度：1000℃·3 h 烧后 3 ~ 6 MPa，1500℃·3 h 烧后 5 ~ 9 MPa。

中间包用湿式碱性喷涂料是由烧结镁砂（或镁钙砂）、结合剂、增塑剂和有机纤维组成的。配制湿式喷涂料的镁砂其 CaO/SiO_2 比可控制在2以上，以使其在高温下能生成 $\beta-C_2S$，此物相在冷却时，在约675℃会转变成 $\gamma-C_2S$，同时伴随有约10%的体积膨胀而导致材料粉化，有助于用后涂层解体脱落。此类涂料中也允许加入少量的生白云石或石灰石细颗粒或粉料，除提高涂料中的CaO，有利于钢液净化外，用后涂料残衬中也含有游离CaO，在喷水冷却时会发生 $CaO+H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$ 反应，出现粉化而易于解体。涂料的粒度组成与一般干式碱性喷涂料相似，粒度范围为0~3.5 mm。

湿式碱性喷涂料的结合剂也与干式碱性喷补料相似，可采用速溶聚磷酸盐或速溶硅酸钠、复合聚磷酸盐。可采用的增塑剂有软质黏土、羧甲基纤维素、木质素磺酸钙等。喷涂料中加入的有机纤维为短纤维，纤维直径一般为10~40 μm，长度1~5 mm，一般采用天然植物纤维较好，也可采用人工合成纤维与天然纤维组合成的混合纤维。纤维加入量是根据所要求的喷涂层的体积密度来确定。体积密度是随纤维加入量的提高而降低，一般可在0.5%~3%范围内调控。但纤维必须经过松解后加入，以使其能均匀分布于涂料中。表8.7-31为中间包用湿式镁质和镁钙质喷涂料的一般理化性能。

表8.7-31　中间包湿式碱性喷涂料理化性能

指标		镁质	镁钙质	镁钙质
化学成分/%	MgO	≥80	65~75	55~65
	SiO_2	4~6	≤5	≤5
	CaO	—	8~10	20~35
体积密度/$g\cdot cm^{-3}$	110℃×24 h	1.6~20	1.7~2.0	1.7~2.0
	1500℃×3 h	1.7~2.1	1.8~2.1	1.8~2.1
抗折强度/MPa	110℃×24 h	1.5~2.0	1.6~2.3	2.0~2.5
	1500℃×3 h	4~6	5~6	5~8
线变化率/%	110℃×24 h	-(1.0~1.5)	-(1.2~1.8)	-(1.2~2.5)
	1500℃×3 h	-(2.5~3.1)	-(2.0~3.0)	-(2.5~3.2)
热导率(1000℃)	$/W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$	≤0.6	≤0.6	≤0.6

中间包湿式碱性喷涂料一般是用螺旋泵喷射机进行施工。泥料通过橡胶软管输送到喷嘴，在喷嘴处引入压缩空气将泥料喷射到永久衬上。喷涂厚度可根据使用要求而确定，要求使用20~30炉次为45~60 mm，使用30~40炉次为60~80 mm。喷涂后可对涂层表面由人工作适当修整。

9.4　高铝-碳化硅-碳质喷射料

高铝（刚玉）-碳化硅-碳质喷射料是用高铝矾土熟料（或刚玉），碳化硅和碳素材料作为骨料和粉料，以铝酸钙水泥和氧化硅微粉作为结合剂，和外加剂组成的。可以采用干式或湿式喷射法施工。但采用湿式喷射法施工时，在喷嘴处必须加入闪速絮凝剂，以使喷射料在离喷嘴后的瞬间能立即发生絮凝成具有一定屈服值的塑性泥料而附着于受喷衬体上。

喷射料的组成为：高铝矾土熟料60%~65%，碳化硅10%~25%。碳素材料3%~6%，铝酸钙水泥和氧化硅微粉5%~8%。此外，还须外加防氧化剂，分散剂和增塑剂。为了提高喷射料的抗渣侵蚀性，也可用部分刚玉细粉取代高铝矾土熟料细粉。喷涂料的最大颗粒度为5 mm，粒度组成可按Andreassen粒度分布公式，取粒度分布系数 q 值为0.21~0.26，分散剂可采用聚磷酸盐或聚丙烯酸钠。

若采用湿式喷射施工，其关键技术在于选择适合的闪速絮凝剂，可作为湿式喷射料闪速絮凝剂的物质有：铝酸钠、硅酸钠、聚合氯化铝、氯化钙、硫酸铝、磷酸钾铝等。不同性质的闪速絮凝剂的絮凝效果及其最佳加入量必须通过试验和现场实际试验来确定，因为影响闪速絮凝的因素很多，包括闪速絮凝剂的浓度、在喷嘴处的混合效果、施工环境温度和湿度，以及喷射料中添加的分散剂与闪速絮凝剂之间的相互作用等。一般要求所采用的闪速絮凝剂在与湿式喷射料混合时，能使喷射料成为一种黏-塑-弹性体，具有一定的屈服值，使喷上衬体后不出现流淌或滑落。表8.7-32为氧化铝-碳化硅-碳质湿式喷射料的一般物理化学性能。

表8.7-32　氧化铝-碳化硅-碳质湿式喷射料理化性能

指标		NO1	NO2
化学成分/%			
	Al_2O_3	67	70
	SiC	14	10
	灰分	3	3
体积密度/$g\cdot cm^{-3}$			
	110℃×24 h	2.56	2.75
	1450℃×3 h	2.62	2.73
显气孔率/%			
	110℃×24 h	18.5	21.6
	1450℃×3 h	19.6	20.0
抗折强度/MPa			
	110℃×24 h	11.0	2.5
	1450℃×3 h	14.0	6.7
烧后线变化率/%	1450℃×3 h	-0.50	+0.11
泵送加水量/%		7.5	6.8

可用于湿式喷射料进行喷射施工的泵送机种类有如下几种，挤压泵、螺旋泵、双活塞泵和气压回转泵。这几种泥料泵，以双活塞泵具有较好的泵送性能，能满足泵送高铝（刚玉）-碳化硅-碳质湿式喷射料的技术要求。

高铝（或刚玉）-碳化硅-碳质湿式喷射料主要应用于构筑或修补高炉出铁沟、鱼雷罐、混铁炉、化铁炉等的内衬。不含碳的刚玉（或高铝）-碳化硅质湿式喷射料主要用于构筑和修补垃圾焚烧炉内衬和回转窑出料口内衬。

9.5　火焰喷补料

火焰喷补技术是指以压缩空气为载体将耐火材料粉料送到火焰喷嘴中，加热至熔融（或半熔融）状态后，喷射到被修补的衬体上，固化后而成为耐火涂层。采用火焰喷补的优点在于可获得高密度、高强度、耐腐蚀的喷补衬体。

初期的火焰喷补是采用固体（如焦炭粉）或液体（如重油）燃料，由于较难获得高达2000℃以上的温度，现已被淘汰。而现在是采用气体（丙烷气）燃料，加氧气助燃，可获得高达2400~2600℃的高温，从而可获得密度和高强度的耐火涂层。

火焰喷涂的关键技术是耐火材料粉料在通过火焰的瞬间必须发生熔融。根据热平衡推测，球粒状耐火材料颗粒在火焰中达到熔融温度的必要时间（t）与其颗粒直径、密度、比热容、热传导率有关，其关系式如下：

$$t=0.84\times\frac{\rho CD^2}{\lambda}\ln\frac{T_f-T_o}{T_f-T_m}$$

式中，ρ 为耐火材料颗粒的密度，g/cm^3；C 为比热容 cal/g；D 为粒径，cm；λ 为热传导率，cal/（cm·s·℃）；T_f 为火焰温度，℃；T_o 和 T_m 分别为耐火材料颗粒初始温度，℃和熔融

温度，℃。

显然，喷射粉料在火焰中加热到熔融的时间主要取决于粉料粒子的粒径。图 8.7-21 为氧化铝和氧化硅颗粒在火焰中达到熔融时所需的时间与颗粒粒径之间的关系。粉料颗粒是由气体输送的，粉料颗粒的飞行速度在 10～100 m/s。而当颗粒在火焰中的飞行速度在此范围内，火焰喷射到受喷面上的距离为 50 mm 时，那么颗粒在火焰中的滞留时间约为 0.05～0.005 min。在如此短的时间内，为使材料熔融，其颗粒直径必须小于 0.2 mm。

图 8.7-22 为氧化铝粉料在丙烷-氧气火焰中的熔融过程，图中氧化铝粉料颗粒粒径为 60 μm。可以看出，氧化铝粒子在火焰中滞留到熔融的时间应为 0.17 min，其粒子飞行距离约为 100 cm。因此要使氧化铝粒子处于图中的第二段时使其黏附于受喷面上，否则难以形成致密牢固的涂层。而氧化硅粉料粒子在丙烷－氧气火焰中要达到完全熔融（第二阶段）的喷射距离应为 20～30 cm 范围。在此范围内氧化硅粒子最容易附着于受喷衬体上。

火焰喷补料的熔融性能除受材料的粒径影响外，也受材料本身的熔点影响。熔点越高的材料，其颗粒直径必须越小。此外，在火焰中粉料的浓度也影响粒子的球化（熔融）速度。设 P/V 作为粉料浓度指数，P 为火焰喷射材料的质量、V 为燃气的体积，则在丙烷－氧气火焰中，氧化铝、氧化镁和尖晶石（MgO，Al_2O_3）的浓度与球化（熔融）比率之间的关系示于图 8.7-23。

图 8.7-23 说明：当 $MgO \cdot Al_2O_3$ 和 Al_2O_3 的 P/V 值大于 4～5时，熔融比率开始下降。因此，此值是火焰喷补料要获得完全熔融的重要参数。而 MgO 由于熔点高达 2 800℃，丙烷-氧气火焰能提供的极限温度一般为 2 300℃，因此 MgO 不能熔融成球状，也即不能单独用作火焰喷补料，它只能与其他氧化物或熔渣组成火焰喷补料。表 8.7-33 为 MgO 与其他氧化物和炉渣组成的火焰喷补涂层的理化性能（指氧气转炉火焰喷补涂层）。火焰喷补形成的涂层虽然其耐用性比冷物料喷补形成的涂层要好，但由于喷补装置和喷补费用较高，目前应用范围有限。在冶金工业上主要用硅质火焰喷补料修补焦炉内衬，用 MgO 转炉渣组成喷补料修补转炉内衬，用 MgO－Al_2O_3-Cr_2O_3 质、Al_2O_3-Cr_2O_3 质、MgO-Al_2O_3 质喷补料修补炉外精炼真空脱气装置（RH）的衬体等。

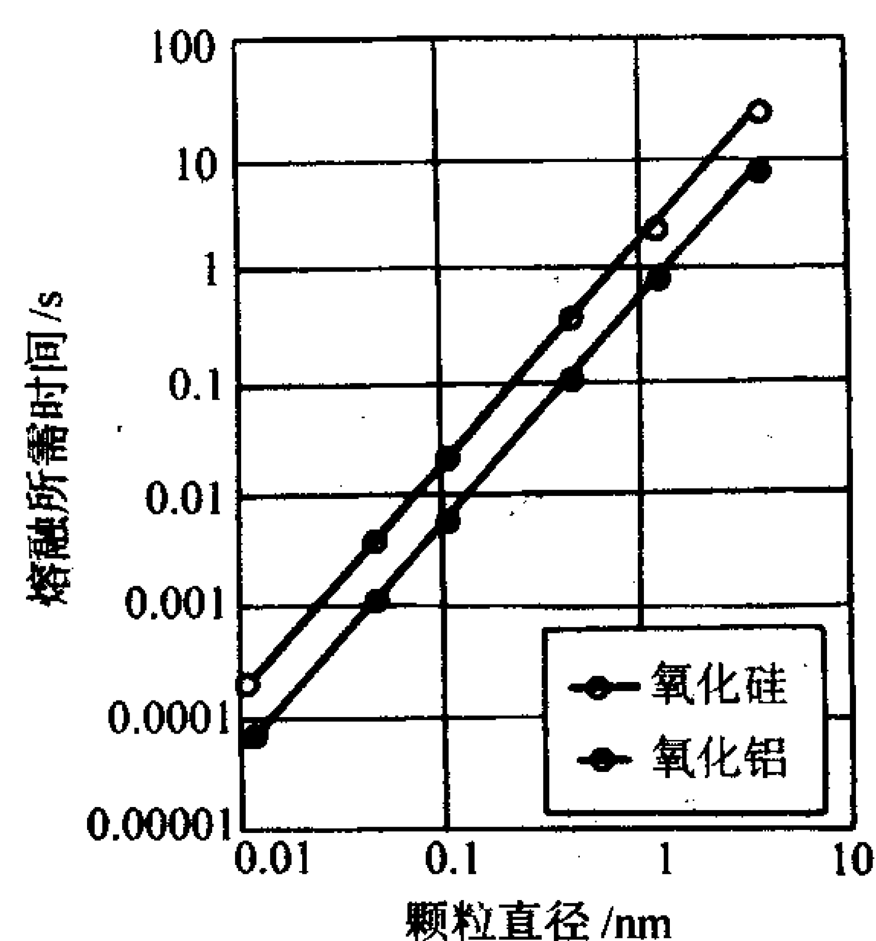


图 8.7-21 氧化物颗粒在火焰中达到熔融所需时间与颗粒粒径之间的关系

阶段	初始时	第一阶段	第二阶段	第三阶段	第四阶段
颗粒形状	固体颗粒	熔化区 固态区	熔化区	熔化区 固态区	固态区
时间/s	0	0.04	0.17	0.20	>0.20
距离/μm	0	25	100	125	>125

图 8.7-22 氧化铝颗粒在丙烷-氧气火焰中的熔化过程

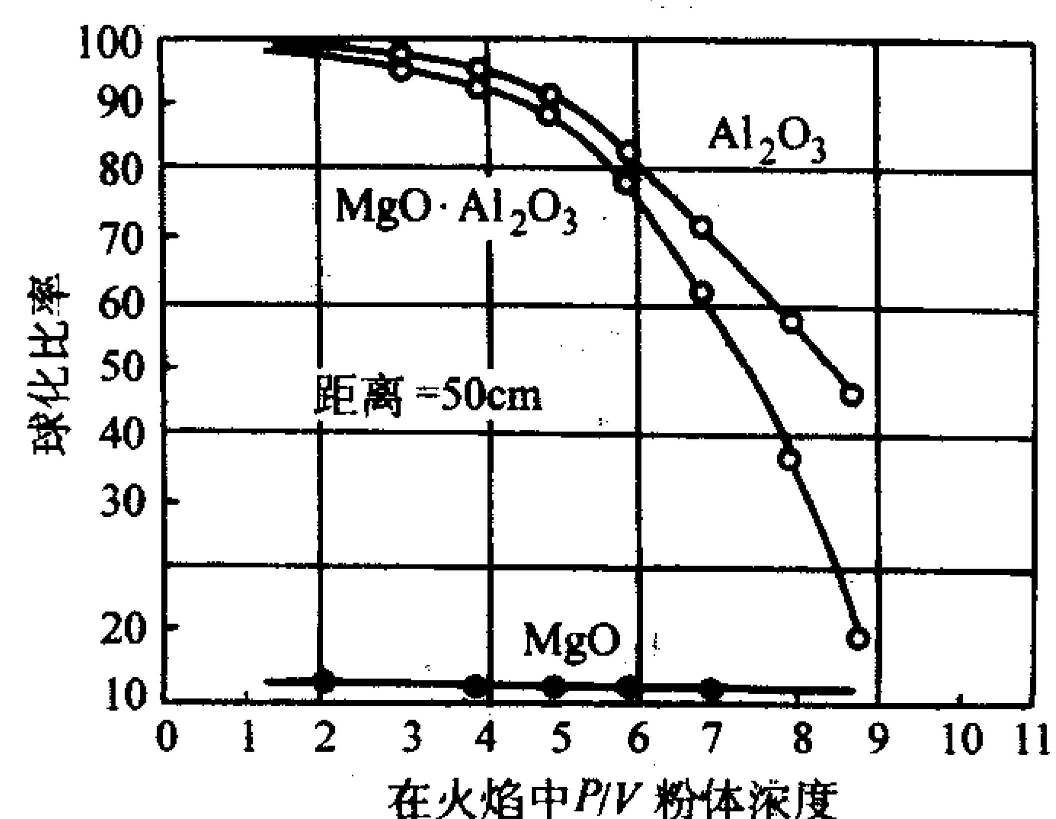


图 8.7-23 火焰中粉末浓度和球化（熔融）速度的关系

表 8.7-33 不同火焰喷补料喷补层的理化性能

指标	MgO-转炉渣	MgO-Al_2O_3		MgO-Al_2O_3-CaO	Al_2O_3-MgO-Cr_2O_3
组分（质量分数）/%					
MgO	81.7	77.5	49.8	64.0	10.1
CaO	7.7	1.4	0.6	21.3	0.3
Al_2O_3	2.1	17.1	47.8	10.6	73.4
SiO_2	7.0	2.3	1.1	1.5	1.7
Cr_2O_3	—	—	—	—	4.3
体积密度/$g \cdot cm^{-3}$	3.14	3.24	3.34	3.28	3.12
表观体积密度/$g \cdot cm^{-3}$	3.42	3.50	3.53	3.29	3.43
显气孔率/%	8.40	7.40	5.5	0.5	9.8
耐压强度/MPa	251.3	200.8	239.8	518.5	332.1
抗折强度/MPa					
室温	610	379	292	1383	770
1400℃	5	128	115	4	115
应用钢种	普碳钢	普碳钢		普碳钢	不锈钢

10 干式耐火振捣料

干式耐火振捣料是由一定粒度级配的耐火颗粒料（>100 μm）和粉料（<100 μm），少量的低温结合剂和助烧结剂组成的混合料，呈干状态（不加液状调和液）直接用于构筑工业炉衬体。施工时将干状混合料充填于模胎（型）内，通过附着于模型上的振动器震动或辅以捣锤捣打而达到紧密充填，再经过升温加热模板（胎），通过热传导使衬体表层固结或烧结而形成具有一定厚度的工作层即可投入使用。

与其他不定形耐火材料比较，采用干式振捣料构筑工业炉衬体有如下特点：①施工简便，省工省力；②可快速烘烤，不会出现爆裂，可提高炉子作业率；③不会因工作层烧结而出现贯穿衬体的裂纹，未烧结的背衬可消除热应力，并防止工作层内的裂纹的扩展与延伸，有“自愈合”特性；④整个衬体的热导率低，热能可得到更有效地利用；⑤由于工作层背面衬体没有烧结，或烧结程度较轻、强度低，用后易于拆除残衬。

同其他不定形耐火材料一样，干式振捣料的材质与品种也比较多，包括有硅质、半硅质、硅酸铝质、刚玉质、锆莫来石质、镁质、镁铝质、镁铬质和镁钙铁质等。应用范围也较广，包括用作各种工频感应炉炉衬、电弧炉炉底、中间包工作衬、高炉出铁沟内衬以及铝电解槽底部的保温防渗衬体等。

10.1 硅质干式振捣料

硅质干式振捣料是以石英（SiO_2）为主要原材料，加入少量的烧结剂配制而成的混合料。配制硅质干式振捣料的石英原料有脉石英、石英砂、石英岩（硅石）和熔融石英等。可根据使用要求加以选择或搭配使用。但一般多采用硅石经破粉碎制得石英砂作振捣料的原材料。

天然硅石中的 SiO_2 是呈 α-石英而存在，α-石英加热过程中会发生晶型转化，而晶型转化会产生体积膨胀效应，正是这种体积膨胀效应使得硅石特别适合于作干式振捣料的原材料。但必须注意石英砂的颗料级配，合理的颗粒级配是防止干式振捣料施工中发生偏析和提高构筑成的衬体体积密度的关键因素。一般最大颗粒尺寸为 3～5 mm，粒度组成可按 Andreassen 粒度分布方程取其粒度分布系数 $q=0.24 \sim 0.26$。如果按粗（5～1.5 mm）、中（1.5～0.88 mm）、细（<0.088 mm）颗粒级配可取其比例为（20～30）：（30～40）：（30～40）。适当减少粗颗粒量和增加中颗粒量，可减小偏析和提高干式振捣料施工好衬体的体积密度，从而提高抗侵蚀性和抗渗透性。

用作硅质干式振捣料烧结剂的化合物有硼酸、碱金属硼酸盐、碱金属硅酸盐、碱金属磷酸盐等。这些化合物具有在中、低温下促进烧结作用。但其中以采用硼酸（H_3BO_3）或硼酐（B_2O_3）的场合较多。硼酸加热到 300℃时会分解失去水而成硼酐。B_2O_3 的熔点为 470℃。用硼酸作烧结剂的加入量不超过 2%，一般根据使用温度要求的不同在 0.3%～1% 之间调整。实际的加入量可根据衬体厚度、和所需的烧结层厚度，以及衬体背面的冷却强度来确定。

硅质干式振捣料主要用作铁、钢和有色金属（铜）的熔化和保温用的无芯感应炉内衬，如图 8.7-24 所示。表 8.7-34 为无芯感应炉用硅质干式振捣料的理化性能及其使用范围。

用干式振捣料构筑感应炉内衬时，要借助于附着于模胎上的附着振动器施工，通过模胎将振动力传递给干式振捣料，在振动力的作用下使衬体达到紧密堆积。但附着振动器的功率、振动频率与振幅大小都对施工衬体的充填密度有较大的影响，必须通过试验来选择合适的参数来确定所选用的附着振动器型号和振动器的摆设方位。同时施工中不宜过分振动。否则会产生偏析而造成衬体组织结构不均匀。

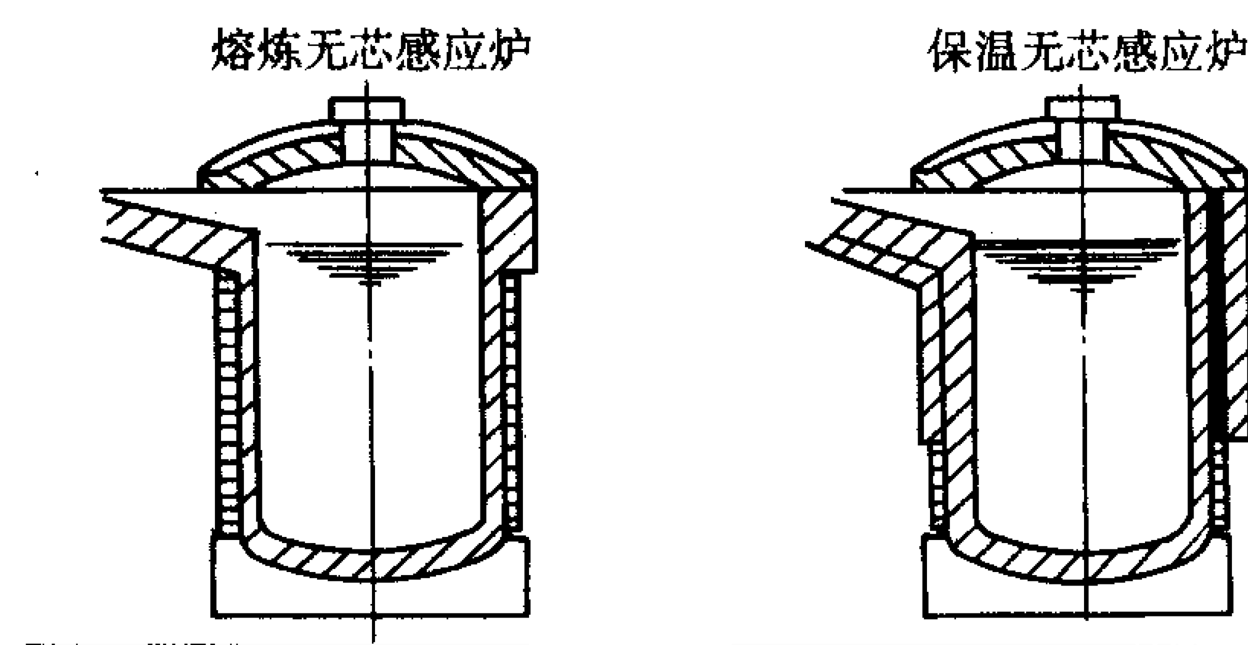


图 8.7-24 无芯感应炉结构图

表 8.7-34 无芯感应炉用硅质干式振捣料性能

名称	SiO_2/%	粒度范围 /mm	烧结温度 /℃	最高使用温度/℃	适合使用范围
S-98	≥98	0～4 0～7	≥1650	≥1700	碳钢、低合金 Cr/Ni 钢
S-97	≥97	0～4	≥1450	≥1650	铸铁、碳钢
S-96	≥96	0～4	≥1200	≥1500	铜、铜合金
S-95	≥95	0～4	≥1200	≥1250	黄铜

10.2 硅酸铝质干式振捣料

硅酸铝质干式振捣料是以黏土熟料或莫来石熟料、高铝矾土熟料为主要原料，加少量的低温或中温烧结剂配制而成的混合料，这类干式振捣料主要有两种类型：①防渗保温型，如作铝电解槽槽底的阴极碳块下面的防渗保温料层；②作工作衬型，如直接用作中频感应炉内衬。

铝电解槽用干式防渗保温料的配料原则是根据电解槽阴极碳块下面保温层的损坏原因来确定的。电解槽中的电解质是由冰晶石（Na_3AlF_6）和氟化钠等组成的，它们熔融后形成的熔液黏度很低，极易通过阴极碳块砌缝渗透到底部保温层，使电解槽的保温性能变差，直至槽底被破坏，因此要求保温层也能起防渗作用。

为了达到防渗目的，保温层的料要设计成能与渗透下来的冰晶石熔盐熔液反应生成高黏度的玻态状霞石层，以阻止熔盐继续下渗，采用适当的硅酸铝质耐火材料可以达到此目的，因为硅酸铝质中的氧化铝与氧化硅能与冰晶石在使用温度下发生反应生成霞石，可堵塞保温层中的孔隙，形成“阻挡层”，从而防止熔盐的继续渗透。根据 Al_2O_3-SiO_2-Na_2O 系相平衡图，只要选择 Al_2O_3 含量在40%～50%，SiO_2 含量在 50%～60%的硅酸铝材料作干式防渗保温料就能满足使用要求。

干式防渗保温料的堆积密度对其抗渗透性和保温效果也有很大的影响，堆积密度大，抗渗效果好，但热导率也增大，不利于炉底的保温。堆积密度小，抗渗效果差，但有利于保温。因此要通过试验确定合理的堆积密度。堆积密度的大小是与颗粒级配有关。根据试验结果表明：骨料（3～0.1 mm）与粉料（<0.1 mm）之比在（40～50）：（50～60）时，具有最适宜的堆积密度和热导率。一般要求捣实后的防渗保温层的体积密度为 1.85～2.05 $g \cdot cm^{-3}$，热导率（200℃）为 0.35～0.45 $W \cdot (m \cdot K)^{-1}$。表 8.7-35 为铝电解槽用干式防渗保温料性能。

表 8.7-35 铝电解槽用干式防渗保温料性能

化学成分 $Al_2O_3+SiO_2$/%		≥90
耐火度/℃		≥1620
自然堆积密度/$g\cdot cm^{-3}$		1.55~1.65
振捣后堆积密度/$g\cdot cm^{-3}$		1.85~2.05
热导率 /$W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$	200℃	0.35~0.45
	400℃	0.45~0.55
	600℃	0.55~0.65
抗冰晶石熔盐渗透深/mm		10~20

工频感应炉用的硅酸铝质干式振捣料有高铝质、莫来石质和黏土质。这类干式振捣料的配制原则不同于防渗保温料，要求振捣后的衬体能达到最紧密堆积，因此其粒度组成要严格控制。一般要求采取多级粒度级配，以防止施工时发生颗粒偏析而造成组织构不均匀。粒度范围一般为0~6 mm。

配制感应炉用硅酸铝质干式振捣料的原材料要求纯度要高，杂质含量（Fe_2O_3、Na_2O 和 K_2O 含量）要低。采用的烧结剂种类及其加入量是根据使用条件来确定，可采用的烧结剂有硼酸、硼酸钠、钠或钾长石等。表 8.7-36 为硅酸铝质干式振捣料的性能与使用范围。高铝质干式振捣料主要用于构筑铸铁或铸钢的感应炉内衬（保温感应炉内衬），莫来石质干式振捣料可用于作熔化铝及铝合金的感应炉内衬和熔化 Mn 合金感应炉内衬。

表 8.7-36 硅酸铝质干式振捣料性能与用途

名称	材质	化学成分/%		粒度/mm	烧结温度/℃	使用温度/℃	应用（感应炉内衬）
		Al_2O_3	SiO_2				
A-80	高铝质	80	11	0~6	1200	1650	铸铁/钢
M-80	莫来石质	80	17	0~6	800	1400	铝、铝合金
M-77	莫来石质	77	18	0~6	1600	1600	Mn 合金钢
C-35	黏土质	35	60	0~6	800	900	锌

10.3 刚玉质干式振捣料

刚玉质干式振捣料是以刚玉为主要原料，加助烧结剂配制而成的。可采用的刚玉原料有：电熔刚玉，烧结氧化铝、板状刚玉（板状氧化铝）。但一般多采用电熔刚玉，电熔刚玉又分为白色电熔刚玉、棕色电熔刚玉、致密电熔刚玉和高铝刚玉（又称亚白刚玉）、可根据使用条件来选用。刚玉质干式振捣料的粒度范围为0~6 mm，颗粒级配也按最紧密堆积配比。

刚玉的烧结温度较高，因此配制干式振捣料必须加助烧结剂，刚玉的助烧结剂有高温助烧结剂和低、中温助烧结剂。高温烧结剂有 TiO_2、MgO、CaO 和 SiO_2 等，低、中温助烧结剂有硼酸、硼酸盐、碱金属硅酸盐（如钠或钾的长石类矿物）、锂长石等。作为感应炉内衬用的刚玉质干式振捣料，一般都需要加入少量的低、中温助烧结剂，以保证衬体具有所需要的烧结层厚度。B_2O_3 是刚玉质干式振捣料较合适的低、中温烧结剂，从 Al_2O_3-B_2O_3 二元相图上可以看出：B_2O_3 能与 Al_2O_3 生成不一致熔融化合物 $2Al_2O_3\cdot B_2O_3$，和一致熔融化合物 $9Al_2O_3\cdot 2B_2O_3$，前者在 1035℃发生分解熔融，后者的熔点高达 1952℃。也就是说，刚玉质干式振捣料中加入少量的 B_2O_3，虽然 B_2O_3 熔融温度很低（约为 456~550℃），但随着 B_2O_3 与 Al_2O_3 发生固液反应，最终可生成高熔点的化合物 $9Al_2O_3\cdot 2B_2O_3$，既使刚玉质干式振捣料易于在低中温度下烧结形成一定厚度的工作层，又不致严重影响其使用温度。一般用 B_2O_3 作为低、中温烧结剂时的加入量，是根据所要求的烧结层厚度来确定，可在 1%~3%范围内调节。

刚玉质干式振捣料主要用作熔沟式感应炉和无芯感应炉熔池内衬。表 8.7-37 为熔沟式感应炉熔池内衬用的刚玉质干式振捣料性能。

表 8.7-37 熔沟式感应炉内衬用刚玉质干式振料性能

名称	Al_2O_3/%	SiO_2/%	粒度范围/mm	结合形式	最高使用温度/℃	应用部位
A-98	≥98	—	0~6	烧结	1700	熔池
A-94	≥94	2	0~6	烧结	1650	熔池
A-88	≥88	9	0~6	烧结	1700	熔池

无芯感应炉熔池内衬主要采用原位反应形成尖晶石结合的，或加有预合成尖晶石的刚玉质干式振捣料（也可称为铝-镁质干式振捣料），其性能见表 8.7-38。此内衬适合于熔炼纯铁、低合金钢、高合金钢、Cr 和 Cr/Ni 合金钢。加有镁砂（MgO）的刚玉质干式振捣料的特点在于：高温使用中方镁石会与氧化铝通过原位反应生成尖晶石而产生体积膨胀，此体积膨胀效应可抑制（补偿）衬体的烧结收缩，从而可防止衬体出现明显龟裂。

表 8.7-38 无芯感应炉内衬用铝-镁质干式振料性能

名称	Al_2O_3/%	MgO	粒度/mm	烧结温度/℃	最高使用温度/℃	应用部位
AM-90	90	6	0~5	1600	1750	熔池
AM-85	85	13	0~6	1600	1750	熔池
AM-84	84	11	0~6	1600	1750	熔池

10.4 碱性干式振捣料

碱性干式振捣料包括有镁质、镁铝质、镁钙质和镁钙铁质。它们分别是以烧结或电熔镁砂、烧结或电熔镁砂+刚玉和/或电熔尖晶石、烧结或电熔镁砂+合成镁钙砂、合成镁钙铁砂+烧结镁砂为主体原材料，添加低温结合剂和高温烧结剂配制而成的。碱性干式振捣料主要用途有三种：其一是作工频感应炉内衬；其二是作连铸中间包内衬；其三是作电炉炉底衬。工频感应炉用的是镁质和镁铝质干式料，连铸中间包用的是镁质和镁钙质干式料，而电弧炉炉底用的是镁钙铁质干式料。

10.4.1 感应炉用碱性干式振捣料

工频感应炉用的碱性干式振捣料主要有两类型：①镁质干式振捣料；②镁铝质干式振捣料。镁质干式料所用的镁砂原料为电熔镁砂，MgO 含量为 96%~98%，$CaO/SiO_2\geq 2.0$，电熔镁砂中的方镁石晶粒越大越好，体积密度≥3.54 g/cm^3。镁铝质干式料中所采用的尖晶石是电熔尖晶石，要求体积密度≥3.48 g/cm^3。

此类碱性干式料的粒度范围为 0~5 mm，可分为 5~3 mm，3~1 mm，1~0.074 mm，0.074~0.044 mm，<0.044 mm，组成比例可按 Andreassen 方程取其粒度分布系数 q 值为 0.26~0.32。必须注意粒度组成既要考虑能达到或

接近最紧密堆积，又要考虑到施工过程不发生粒度偏析。

烧结剂根据使用要求有两种类型，一种为高温型烧结剂，依靠固－固反应产生烧结，如在镁质干式料中加入Al_2O_3细粉或超细粉作为烧结剂，Al_2O_3细粉与MgO细粉约从1200℃开始就会发生固相反应生成尖晶石，到1600℃时就可形成原位反应烧结层。另一种为低、中温型烧结剂，依靠固－液反应产生烧结，如在镁质干式料中加入很少量的硼酸或硼酸盐类烧结剂。少量的B_2O_3会与MgO细粉反应生成$3MgO·B_2O_3$（熔点为1358℃），可在低、中温下原位反应形成烧结层。但必须指出，B_2O_3是镁质耐火材料中的有害杂质，会大大降低镁质耐火材料的高温性能和抗侵蚀性能，因此要严格控制其加入量，一般在1%以下。

表8.7-39为几种不同烧结温度（高温烧结1600℃，低温烧结1100～1200℃）的感应炉用镁质干式振捣料性能，其中有借助于MgO与Al_2O_3原位反应生成尖晶石结合烧结层的干式振捣料（也可称为镁铝质干式振捣料）。这几种碱性干式振捣料主要用于构筑工频感应炉内衬和熔沟感应器内衬。

表8.7-39 感应炉用镁质干式振捣料性能

名称	MgO /%	Al_2O_3 /%	体积密度 /$g·cm^{-3}$	烧结温度 /℃	最高使用温度 /℃	应用范围
M-95	95	—	2.65	1600	1800	熔炼合金钢
M-87	87	10	2.60	1600	1750	熔炼合金钢
M-85	85	12	2.60	1200	1700	熔沟感应器
M-80	80	16	2.60	1100	1700	熔沟感应器

10.4.2 中间包用碱性干式振捣料

连铸中间包用碱性干式振捣料是由烧结镁砂，或烧结镁钙砂，和少量的低温结合剂与中、高温烧结剂组成的。加入低温结合剂的目在于将干式振捣料充填于中间包永久衬与内模胎之间的间隙（相当于工作衬厚度）后，经内模胎上的附着振动器振实后，带模烘烤至200～300℃后即可脱膜，靠低温结合剂的热固性特性产生结合强度而使衬体具有保型性。这类低温结合剂是用固态粉状酚醛树脂。

可作为中间包碱性干式振捣料烧结剂的物质有镁钙铁砂、软质黏土、硼酸盐、铁鳞等。含铁的烧结剂，如镁钙铁砂是一类在1200～1300℃就具有促进镁砂烧结的材料，软质黏土也是镁质干式振捣料较合适的烧结剂，加入少量的黏土有助于镁质干振料在1350～1500℃烧结，并随着黏土与镁砂之间不断反应，最终会形成镁橄榄石结合的方镁石与尖晶石烧结层，可满足中间包的使用条件。

含氧化钙的碱性中间包工作衬有利于钢水的净化，因此中间包用碱性干式振捣料可根据使用要求，由烧结镁砂和烧结（或电熔）镁钙砂按不同比例配制成不同氧化钙含量的干式振捣料。

中间包碱性干式振捣料的粒度级配不要求达到最紧密堆积，但骨料与粉料之比也要适当。粒度范围为0～5 mm，一般骨料（> 100 μm）与粉料（< 100 μm）质量比控制在(60～65):(35～40)。中间包干式振捣料施工时必须注意防止发生偏析而造成衬体组织结构不均匀，加料要均匀，振动时间要适当，不可长时间振动。衬体带模烘烤温度控制在200～300℃，烘烤时间可根据衬体厚度而定，以达到衬体完全固化为止。表8.7-40为以镁砂、镁钙砂为主要原料配制成的镁质和镁钙质中间包干式振捣料的理化性能。

表8.7-40 中间包碱性干式振捣料理化性能

材质		镁质	镁钙质-Ⅰ	镁钙质-Ⅱ
化学成分/%	MgO	85	75	60
	CaO	—	10	35
冷态耐压强度 /MPa	250℃×3 h	10～20	8～20	8～18
	1550℃×3 h	15～25	15～26	12～23
冷态抗折强度 /MPa	250℃×3 h	3～4	3.5～4.5	4.0～5.0
	1550℃×3 h	5～6	5.5～6.5	6～7
250℃烧后体积密	/$g·cm^{-3}$	2.3～2.4	2.3～2.4	2.2～2.4
250℃烧后线变化	/%	0～-0.3	0～-0.4	0～-0.5

同中间包用碱性涂抹料比较，用碱性干式振捣料具有如下优点：施工简便；经低温加热烘烤后，脱模后便可直接投入使用；由于不用水调和，可用烧结镁钙砂配制成不同氧化钙含量的干式振捣料，有利于钢液的净化；可大幅度提高中间包工作衬使用寿命，可多炉连铸；使用后残衬更易于拆除（脱落）。

10.4.3 电炉底用镁钙铁质干式振捣料

镁钙铁（$MgO-CaO-Fe_2O_3$）质干式振捣料主要用于构筑或修补电弧炉炉底，它是由预合成镁钙铁砂和烧结或电熔镁砂按一定颗粒级配组成的混合料，一般不须另加助烧结剂。

合成的镁钙铁砂的化学成分一般为80%～85% MgO、7%～9% CaO和6%～7% Fe_2O_3，其物相组成主要为方镁石、铁酸二钙和少量的含Al_2O_3和SiO_2杂质相（玻态相），体积密度为3.30～3.35g/cm^3。铁酸二钙的熔点为1449℃，加上Al_2O_3、SiO_2等杂质的影响，此类材料高温下液相出现温度较低，约在1100～1200℃。因此镁钙铁砂是一类在较低温度下即具有烧结性的材料。

单独采用镁钙铁砂制备电弧炉炉底干式振捣料时，虽然较易烧结，但存在两个问题：其一是会出现烧结层过厚（正常要求烧结层厚度约为150～200 mm）。在电炉周期性运行中，由于冷热交替过程中会导致炉底出现较深的裂缝，易渗入钢水，到使用后期易造成漏钢，而且更换炉底时拆底困难；其二是高温下衬体工作层有大量液相存在，会降低使用性能（荷重软化点低、抗冲刷、抗侵蚀性下降）。因此一般镁钙铁砂要与高档镁砂配合使用，借助于高温下原位反应，使MgO吸收大量的FeO_3，形成固溶体（Mg·Fe）OSS，使镁钙铁砂中的液相量逐渐减少以致消失，从而提高电炉底的使用寿命。

对配制干式振捣料的镁钙铁砂，一般要求限制Al_2O_3和SiO_2含量，因为Al_2O_3和SiO_2含量过高，不但使干振料液相出现温度大大降低，使烧结层过厚，而且使高温使用性能变差。因此一般要求Al_2O_3 < 0.5%，SiO_2 < 1.2%。

镁钙铁质干式振捣料的颗粒级配可按照Anderassen粒度公布方程，取其粒度分布系数q值为0.26～0.32，最大颗粒尺寸为7 mm。并根据使用要求、调整镁钙铁砂与镁砂之比例以及它们的粒度范围。表8.7-41为几种电弧炉炉底用$MgO-CaO-Fe_2O_3$质干式振捣料性能。

表8.7-41 镁钙铁质干式振捣料理化性能

编号		MCF-86	MCF-84	MCF-82	MCF-77
化学成分/%	MgO	86.0	84.0	82.2	77.0
	CaO	5.5	9.0	9.2	16.0
	Fe_2O_3	7.0	5.2	5.8	5.5

续表 8.7-41

编号	MCF-86	MCF-84	MCF-82	MCF-77
自然堆积密度 $/g\cdot cm^{-3}$	2.3~2.4	2.3~2.4	2.3~2.4	2.3~2.4
振捣后体积密度 $/g\cdot cm^{-3}$	2.55~2.65	2.55~2.65	2.55~2.65	2.55~2.65
1600℃烧后体积密度 $/g\cdot cm^{-3}$	2.9~3.1	2.9~3.1	2.9~3.1	2.9~3.1
1600℃烧后线变化率 /%	-(1.0~2.0)	-(1.0~3.0)	-(1.0~3.0)	-(1.5~3.5)

用 $MgO-CaO-Fe_2O_3$ 质干式振捣料构筑电弧炉炉底时，构筑总厚度一般不小于 450 mm。施工时要分层振捣，每层振捣厚度约为 100~150 mm。振捣时采用平底振捣机，从周边到中心返复捣实，直到规定厚度。施工好炉底衬上面要覆盖废钢板，以防加废钢时破坏炉底的平整性。冶炼时，第一炉不要吹氧助熔，并采取小电流逐渐熔化废钢，利用钢液的热量使干式振捣料上面工作层逐渐烧结到一定厚度。也可在第一炉适当延长冶炼时间，使干式振捣料烧结达到一定厚度后，再转入正常冶炼操作。

11 耐火挤压料与压注料

耐火挤压料是指采用液压式挤压机（俗称泥炮或泥枪）施工的耐火材料，是一类半硬质塑性耐火泥料，这类泥料主要用于堵塞高炉出铁口，俗称炮泥（mud）。而耐火压注料是指采用泥浆泵压注施工的耐火材料，是一类具有自流性能的耐火泥料，与自流浇注料作业性相似。这类材料主要用于充填耐火制品砌体与砌体之间，或耐火制品砌体与炉壳之间的缝隙。

11.1 Al_2O_3-SiO_2-SiC-C 质炮泥

堵塞高炉出铁口用的 Al_2O_3-SiO_2-SiC-C 质炮泥可分为有水炮泥和无水炮泥。有水炮泥为早期开发使用的一种炮泥，其生产工艺简单、价格低廉，现在多数中、小高炉仍在使用。无水炮泥主要是中、大型高炉（1000 m^3 以上）使用，由于不含水分，使用中不蒸发出大量水蒸气，不损坏高炉炉缸的碳砖砌体，有利于维护出铁口周围的衬体完整性，有利于延长高炉使用寿命。

11.1.1 有水炮泥

有水炮泥是由矾土熟料和/或黏土熟料、软质（塑性）黏土、焦炭、碳化硅、高温沥青和添加剂组成的，加水混练而制成的可塑性泥料。使用前一般要用挤泥机挤成圆柱状泥块，使用时泥块放入泥炮中再挤压入出铁口内。

有水炮泥的组成波动较大，根据使用条件不同而有较大的差异。一般波动范围如下：黏土熟料和/或高铝矾土熟料为 50%~60%，焦炭和碳化硅为 15%~25%，软质黏土为 10%~15%，高温沥青 5%~10%，添加剂 3%~5%。值得注意的是：焦炭和软质黏土的含量对炮泥的作业性和使用性能有较大的影响。焦炭含量高的，炮泥的可塑性差，而且不利于在出铁口内侧（炉缸内）形成泥包，炮泥打入的深度浅，对炉缸不起保护作用。但炮泥的透气性好，易于排除水蒸气和挥发物，干燥速度快。反之，焦炭含量太低，透气性差，炮泥干燥慢，影响炉前作业。而软质黏土含量高，炮泥作业性（可塑性）好，易于挤入，易于形成泥包。但透气性差，炮泥干燥慢。反之，软质黏土含量低、作业性差，但透气性好。因此要根据使用要求调整它们之间的比例。

有水炮泥的添加剂中包括有膨胀剂，润滑剂和助烧结剂。膨胀剂可采用石英砂或蓝晶石，润滑剂可采用石墨或蜡石粉，而助烧结剂可采用长石类矿物。

有水炮泥的粒度组成为 3~0.21mm 35%~45%，<0.21mm 55%~65%。从作业性考虑，适当提高细粉含量有助于提高可塑性、挤压性和充填性。炮泥的作业性是用专门的作业指数测定仪来测定的，此测定仪称为马夏（marshall）测定仪（见本章第 5.7 节）。测定时将定量炮泥置于测定仪的试模内，测定通过挤压将炮泥挤出试模下出料口时的阻力（以 MPa 表示）。马夏值的大小表示炮泥的作业性好坏。一般要求马夏值在 0.45~1.4 MPa 之间，对炮泥作业性的基本要求是：①良好的可塑性，挤出的泥料为致密泥柱、不发生断裂或松散；②良好的润滑性，能平稳挤入出铁孔内、不发生梗阻；③在高炉炉缸内出铁孔处能形成泥包，保护炉缸内衬。

对有水炮泥的理化性能要求如下：

化学成分：Al_2O_3 25%~35%，SiO_2 35%~50%，C+SiC 15%~25%。

体积密度（1300℃·3 h）1.6~1.85 g/cm^3；

显气孔率（1300℃·3 h） 30%~35%；

耐压强度（1300℃·3 h） 3.0~5.6 MPa；

烧后线变化率（1300℃·3 h） +0.2% ~ -2.0%；

马厦值 0.45~1.4 MPa。

11.1.2 无水炮泥

无水炮泥的主要组成物与有水炮泥相似，但所采用的原材料材质档次要高些，是由高铝熟料（或黏土熟料、或电熔刚玉），软质黏土、碳素材料（焦炭、石墨）、SiC、液状有机结合剂和外加剂组成的可塑性泥料。主要用于堵塞大、中型高炉出铁口。所采用的液状有机结合剂有焦油、蒽油和液态酚醛树脂。按所采用的结合剂来区分：无水炮泥有焦油-沥青结合的、焦油-树脂结合的和树脂结合的，此外还有蒽油配加金属粉结合的、碳素材料与含硼化合物结合的。

1）焦油-沥青结合炮泥　焦油-沥青结合剂可以是焦油与沥青分开加入炮泥料中，也可以是先将沥青熔化后加入煤焦油调制成结合剂，再加入炮泥料中湿混练成具有一定塑性的泥料。高炉炮泥用的液状焦油-沥青结合剂的技术性能一般要求为：恩氏黏度（E50℃）14~16，相对密度 1.1~1.2，固定碳 17%~18%、水分微。

液状焦油-沥青结合剂的加入量对炮泥作业性（马夏作）有较大的影响。随着结合剂加入量的增加，炮泥的马夏值减少，易于挤入出铁口，但炮泥的其他物理性能会降低，因此结合剂的加入量要适当，一般为 18%~23%。

焦炭和碳化硅和加入量不但对作业性有影响，而且对用后出铁口的开孔性能和使用性能均有影响，一般加入量以 15%~18%为宜，粒度以 1~0.3mm 50%，<0.3mm 50%为宜。

焦油-沥青结合炮泥组成和颗粒级配与有水炮泥相似。但采用不同性质的耐火骨料，用相同的组成配比配制的炮泥，其物理性能有所差别，如分别用黏土熟料、矾土熟料和电熔棕刚玉为耐火骨料，其组成比例相同，颗粒级配也相似，用焦油-沥青结合的炮泥的物理性能差异见表 8.7-42，显然以棕刚玉作骨料的炮泥物理性能优于以黏土熟料和高铝熟料的为骨料的炮泥。

表 8.7-42 不同性质骨料的焦油-沥青炮泥性能

（1 350℃×3 h）

材质 \ 性能	体积密度 $/g\cdot cm^{-3}$	显气孔率/%	抗折强度/MPa	耐压强度/MPa	结变化率/%	结合剂加入量/%	马厦值
黏土熟料骨料	1.81	31	1.95	6.93	-0.17	23.0	0.473
矾土熟料骨料	2.03	33	3.10	9.50	+0.23	21.7	0.472
棕刚玉骨料	2.11	29	3.40	13.60	+0.20	20.0	0.645

焦油－沥青结合的炮泥优点是造价低廉。使用中不蒸发大量水汽，有利于保护高炉炉缸碳砖，但却会挥发出有害气体，污染环境。此类炮泥主要用在中、小高炉上。

2）树脂结合炮泥　与焦油－沥青结合炮泥比较，树脂结合炮泥具有如下优点：①使用时只挥发出很少量的有害气体，可改善作业环境；②硬化速度快，强度好，可缩短泥枪压炮时间。但树脂结合炮泥也存在一些缺点，如混练好的炮泥保存期短，硬化时间难以控制，对挤压充填出铁口作业有一定影响，因此树脂结合无水炮泥仍在不断研究改进中。

树脂结合炮泥所采用的树脂为液状酚醛树脂。可以是液状线型酚醛树脂加硬化剂，或液状线型酚醛树脂加甲阶酚醛树脂，或液状甲阶酚醛树脂。酚醛树脂的平均分子量对炮泥的硬化速度有明显影响，一般是随着平均分子量的提高硬化速度加快，硬化速度太快会影响炮泥的作业性能。适合作炮泥用的酚醛树脂的性能如下：外观呈透明淡棕色液体，黏度30～50 Pa·s（5～25℃时），体积密度（25℃时）1.21 g/cm^3 游离酚小于5%，游离甲醛小于0.9%，水分小于1.0%，固定碳40%～45%。

树脂结合炮泥一般是用于大、中型高炉，因此其材质档次比较高，它是由电熔刚玉（棕刚玉）、碳化硅、石墨、软质黏土、沥青、焦炭粉和添加剂（包括、氮化硅或氮化硅铁）组成的。表8.7-43为树脂结合 $Al_2O_3-SiO_2-SiC$-C 质炮泥理化性能。

表8.7-43　树脂结合 Al_2O_3-SiO_2-SiC-C 质炮泥性能

性能		指标
化学成分/%		
	Al_2O_3	36～40
	SiO_2	3.8～4.6
	SiC＋C	25～35
烧后线变化率/%		
	300℃×24 h	－（0.1～0.2）
	1350℃×3 h	－（0.5～1.0）
抗折（耐压）强度/MPa		
	300℃×24 h	8～9（20～23）
	1350℃×3 h	6.5～7.0（22～24）
显气孔率/% 体积密度/g·cm^{-3}	300℃×24 h	14～15（2.10～2.20）
	1350℃×3 h	27～29（2.05～2.15）
马夏值（40℃）/MPa		1.4～1.7

树脂结合炮泥的使用效果比焦油沥青结合的炮泥要好，不但可改善作业环境，而且可缩短作业时间，泥枪压炮时间可从焦油沥青结合的炮泥的20 min左右缩短到5～7 min，打出铁口时间约为20 min。可保证出铁口深度稳定和稳定出铁操作。

11.2　耐火压注料

耐火压注料是由耐火细颗粒骨料和粉料、结合剂和添加剂组成的，是一类用泥浆泵通过管道泵送施工的材料。这类材料属宾汉型流体，屈服值很小，具有自流性。主要用于充填耐火材料砌体的缝隙，如工作衬与永久衬之间的缝隙，耐火砌体与炉壳之间的缝隙等，因此要求其附着力和结合力强、密封性好，高温体积稳定性好，并具有良好的抗渗透性和耐侵蚀性。

耐火压注料有水系压注料和非水系压注料之分。水系压注料是用水或含水液态结合剂调制的，而非水系压注料是用液态有机结合剂调制的。

11.2.1　水系压注料

凡是不与水发生水化反应的氧化物或复合氧化物耐火材料均可配制成水系压注料，如硅质、黏土质、高铝质、刚玉质、锆英石质等耐火材料。水系压注料可采用的结合剂有铝酸钙水泥、水玻璃、磷酸二氧铝等。为了控制压注料的作业时间、不同的结合剂需要采用不同的促凝剂（或缓凝剂），其加入量是根据作业时间来调整。

为了防止压注料静置时或泵送中发生泥料偏析，还须加有泥浆稳定剂，使泥浆中的固体粉料处于均匀的悬浮状态，以保证压注料固化后组织结构均匀。泥浆稳定剂一般采用水溶性有机物，如羧甲基纤维素、甲基纤维素、糊精之类有机物。也可通过调节液状结合剂的黏度或pH值来控制泥浆的稳定性。

压注料的最大颗粒尺寸是根据所充填的缝隙大小来确定、所充填的缝隙越小，其最大临界粒度也越小，如被充填的缝隙约10 mm，其最大临界粒度应不大于2 mm。粒度组成按Andreassen粒度分布方程，其粒度分布系数 q 值可取0.21～0.26，在此范围内在适当的固/液比下，具有较好的流动性和充填密度。

水系压注料的物理性能是随所采用的结合剂和材料的性质不同而有很大差异。目前尚无统一的理化性能标准，均系根据用户要求来调配。一般说，它们的物理性能要高于同材质的耐火泥浆的性能。

11.2.2　非水系压注料

非水系压注料的材质主要为碱性耐火材料，如镁质、镁钙质、镁铝质、镁钙铁质、含碳和碳化硅质等耐火材料。所采用的结合剂主要为甲阶酚醛树脂，树脂的相对分子质量为150～300。此类树脂的特点是：在聚合体分子中端头苯环或中间苯环存在有尚未反应的羟甲基（$—CH_2OH$），因此在加热或加酸时会继续进行聚合反应，最后形成不溶不熔状态的树脂硬化物，此硬化物为体型结构，可以形成网络结构把耐火集料颗粒结合在一起。升温加热时，树脂会脱水缩合，最后形成碳结合。配制压注料的甲阶酚醛树脂性能为：棕红色透明黏性液体，固定碳含量为50%～65%，黏度为0.15～0.35 Pa·s 20℃，游离酚小于10%。

作为甲阶酚醛树脂促硬剂（固化剂）的物质有：苯磺酸、甲苯磺酸、氯苯磺酸、石油磺酸等。其中以苯磺酸价格较低，最为适用。压注料的硬化时间可借助有机酸加入量来调节。调制压注料时，应先将苯磺酸溶解于水中，使其溶解液的相对密度达到约1.2时，再将苯磺酸水溶液按一定比例与树脂混合搅拌均匀。然后将加有硬化剂的树脂加入干混好的压注料中，继续搅拌均匀即可进行压注施工。

非水系压注料的粒度范围和粒度组成与水系压注料相似，其最大临界粒度不大于3 mm，粒度组成也可按Andreassen粒度分布方程来确定，取其粒度分系数 q 值为0.21～0.26。

为了提高非水系压注料中树脂结合剂高温碳化后的结合强度、压注料中可加入防氧化剂，一般用金属Si和Al作为防氧化剂可显著提高热处理后的非水压注料抗折和耐压强度。

非水系压注料主要用于作高炉和转炉等砌体的填缝料。用于充填高炉炉壳与冷却壁之间的空隙用的是高铝质压注料，其性能要求如下：化学成分 $Al_2O_3\geq33\%$，110℃·24 h烘干后抗折强度为不小于4 MPa，1200℃·3 h烧后抗折强度不小于1.5 MPa，350℃烘干后体积密度不小于2.1 g/cm^3，1200℃·3 h烧后线变化率为±1%。用于作转炉砌体之间填缝用的MgO-C质压注料有冷固型和热固型之分，其性能指标见表8.7-44。

表 8.7-44　MgO-C 质压注料理化性能

性能		冷固型	热固型
化学成分/%	MgO	80	96
	C	5	5
线变化率/%	300℃×3 h	—	-0.3
	1500℃×3 h	-0.65	-0.78
显气孔率/%	300℃×3 h	19	16
	1500℃×3 h	30	28
体积密度/$g\cdot cm^{-3}$	300℃×3 h	2.16	2.3
	1500℃×3 h	2.22	2.29
抗折强度/MPa	300℃×3 h	12.0	20.0
	1500℃×3 h	4.7	4.0
耐压强度/MPa	300℃×3 h	21.5	36.0
	1500℃×3 h	8.8	10.0

12　耐火泥浆

耐火泥浆是用于砌筑定形耐火制品的接缝材料，它是由耐火粉料、水或液态结合剂和外加剂（如分散剂、塑化剂，稳定剂或保水剂）等组成的，是一类含高浓度固体粒子的膏状浆体（或称浓悬浮液），具有宾汉流体特性。其固体/液体质量比约为（70～75）/（30～25），而固体/液体体积比则是随耐火粉料的相对密度之不同而不同约为（35～50）/（65～50）。一般是用抹刀涂抹法施工。

一般说耐火泥浆的化学性质要与所砌筑的耐火制品的化学性质相似，因此与耐火制品的分类相同，有硅质、半硅质、黏土质、高铝质、刚玉质、锆英石质、镁质、镁铝质、镁铬质、含碳和/或碳化硅质等泥浆。按所加入的调和液的性质，又可分为水系泥浆（用水和液态化学结合剂调制）和非水系泥浆（用液态有机结合剂调制）。但，现在也有不加液态调和液的干式火泥作接缝料，称为干性火泥。此外，按耐火泥浆的功能又可分为隔热耐火泥浆、防缩耐火泥浆和缓冲耐火泥浆等。

12.1　硅质耐火泥浆

硅质耐火泥浆是由硅石粉、硅砖粉、塑性黏土、结合剂和外加剂配制而成的。硅石粉主要晶相为 β-石英，加热过程中 β-石英会产生晶型转变，体积不稳定。而硅砖粉是用经过高温煅烧的硅砖或废硅砖，经过磨细而制得，因此用硅砖粉与硅石粉经过合理的搭配可以控制硅质耐火泥浆的荷重软化温度和加热过程的线变化率，而制得符合要求的硅质泥浆。

硅质耐火泥浆的作业性和结合强度要靠结合剂和外加剂来调整，如同生产硅砖时所采用的石灰乳、铁鳞、木质素磺酸盐等矿化剂和结合剂来调节其作业性能和物理性能。也可采用化学结合剂，如水玻璃、磷酸盐溶液等作为硅质耐火泥浆的结合剂，来提高烧后的结合强度。

硅质耐火泥浆的硅质材料粒度范围为 0～0.5 mm，其中 0.5～0.074 mm 占 40%，<0.074 mm 占 60%。现在为改善硅质耐火泥浆的作业性和烧结性，也可掺加少量高纯度氧化硅微粉（烟尘硅，SiO_2≥98%粒度小于 1 μm）。

硅质耐火泥浆主要用于砌筑高炉热风炉、焦炉炭化室、玻璃熔池和旋顶等。随砌筑的窑炉及砌筑部位不同，其理化性能要求也有差异。如高炉热风炉用的硅质泥浆其 SiO_2 > 94%，0.2 MPa 荷重软化开始温度不低于 1600℃，玻璃窑用的硅质泥浆 SiO_2 含量为 94%～96%，荷重软化开始温度为 1600～1620℃，而焦炉用硅质泥浆 SiO_2 含量为 85%～92%。荷重软化开始温度为 1420～1500℃。表 8.7-45 为高炉热风炉、焦炉和玻璃熔窑用硅质耐火泥浆理化性能要求。

表 8.7-45　不同窑炉用耐火泥浆理化性能指标

性能指标		高炉热风炉用	焦炉炭化室用	玻璃窑用
耐火度/℃		>1690	>1670	>1710
冷态抗折强度/MPa	110℃×24 h 1400℃×3 h	>1.0 >3.0	>1.0 >3.0	>0.8 >0.5
黏结时间	/min	1～2	1～2	2～3
粒度组成/%	+0.5 mm -0.074 mm	>1 >60	+1 mm<3 >50	<2 >10
化学成分/%	SiO_2 Al_2O_3 Fe_2O_3	>94 — <1.0	>92 — —	>96 <0.6 <0.7
0.2 MPa 荷重软化开始温度/℃		>1600	>1500	>1620

12.2　硅酸铝质耐火泥浆

硅酸铝质耐火泥浆包括有黏土质、莫来石质和高铝质耐火泥浆。根据材质不同，这类耐火泥浆分别用黏土熟料、烧结或电熔莫来石、高铝矾土熟料、烧结或电熔刚玉制成粉料，与软质黏土、结合剂和外加剂配制而成。一般硅酸铝质耐火泥浆中都加有软质（塑性）黏土，加入软质黏土的目的在于改善其作业性，如铺展性和黏附性等。也可用氧化硅微粉（烟尘硅）取代软质黏土来改善作业性，而且可降低耐火泥浆的烧结温度。

硅酸铝质耐火泥浆一般不加结合剂，但为了提高结合强度，则必须加入结合剂。所采用的结合剂有两个系列：①硅酸盐系列，即不同模数（SiO_2/Na_2O）的水玻璃；②磷酸盐系列，如酸性磷酸铝、聚磷酸盐等。结合剂的加入量可根据使用要求调节，一般说随着结合剂加入量的提高，其烧后结合强也提高，但在高温热态下的强度却相反，这是因为加入结合剂会导致高温下泥浆中的液相量增大。

硅酸铝质泥浆中的外加剂包括有降水剂、稳定剂，增塑剂和防缩剂等。降水剂（减水剂）可采用聚磷酸盐、聚丙烯酸钠、亚甲基萘磺盐等。稳定剂是防止调制好的泥浆在静置过程中发生固液分离（固体粉粒发生沉淀）的加入物，一般用有机高分子化合物作为稳定剂，如甲基纤维素、羧甲基纤维等，也可通过加酸或碱调节泥浆的 pH 值来获得稳定的悬浮液（泥浆）。加入增塑剂目的在于改善泥浆的铺展性和防止发生流淌。一般采用吸水率较大的塑性黏土作为增塑剂，也可采用一些有机高分子化合物来提高塑性。防缩剂是防止耐火泥浆高温烧结收缩的加入物，在硅酸铝耐火泥浆中一般用蓝晶石粉、石英粉作为防缩剂。

硅酸铝质泥浆的粒度范围一般为 0～0.5 mm，0.5～0.074 mm占 50%，<0.074 mm 占 50%。粒度组成也可根据使用要求来调配。表 8.7-46 为磷酸盐结合铝－硅质耐火泥浆的理化性能。

上述硅酸铝质耐火泥浆为水系耐火泥浆，它们不宜用于砌筑炭砖（块），因为水系泥浆在烘炉和使用中挥发出的水蒸气对炭砖砌体有破坏作用。因此必须采用非水系耐火泥浆。非水系硅酸铝质耐火泥浆是用液态有机结合剂结合的，多数采用液态酚醛树脂来调制，用无水乙醇调节酚醛树脂黏度。表 8.7-47 为树脂结合硅酸铝质耐火泥浆理化性能要求。

非水系硅酸铝质耐火泥浆主要用作高炉炉缸、炉腹等部位耐火制品砌体的接缝料。

表 8.7-46 磷酸盐结合铝-硅质泥浆理化性能

性能指标		黏土质	高铝质		莫来石质		刚玉质				
		NP-45	LP-55	LP-70	MP-55	MP-70	GP-60	GP-70	GP-80	GP-85	GP-90
耐火度/℃		≥1750	≥1770	≥1790	≥1770	≥1790	≥1790	≥1825	≥1850	≥1850	≥1850
抗折强度 /MPa	110℃	≥2.0	≥2.0	≥2.0	≥2.0	≥2.0	≥2.0	≥2.0	≥2.0	≥2.0	≥2.0
	高温烧后	1200℃ ≥5.9	1400℃ ≥5.9	1400℃ ≥5.9	1400℃ ≥5.9	1500℃ ≥5.9	1400℃ ≥5.9	1500℃ ≥5.9	1500℃ ≥5.9	1500℃ ≥5.9	1500℃ ≥5.9
荷重软化温度 T_2/℃		≥1200	≥1250	≥1300	≥1400	≥1500	≥1570	≥1550	≥1650	≥1700	≥1700
黏结时间/min		1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2	1~2
线变化率/%		—	—	—	—	—	1400℃·3 h 0 ~ +1	—	—	1500℃·3 h 0~ +1	1500℃·3 h 0 ~ +1
粒度 /%	>0.5 mm	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1
	<0.076 mm	≥50	≥50	≥50	≥50	≥50	≥50	≥50	≥50	≥50	≥50
化学成分 Al_2O_3/%		≥45	≥55	≥70	≥55	≥70	≥80	≥70	≥80	≥85	≥90

表 8.7-47 非水系硅酸铝质耐火泥浆性能

材质		高铝质		土质
		HLP-50	HLP-70	HNP-45
冷态抗折强度 /MPa	300℃×24 h 1400℃×3 h	≥0.5 ≥5.0	0.5 ≥5.0	0.5 ≥5.0
粒度含量 /%	>0.5 mm <0.074 mm	≤2 ≥50	≤2 ≥50	≤2 ≥50
化学成分/%	Al_2O_3	≥50	≥70	≥45
耐火度/℃		≥1770	≥1790	≥1750

12.3 碱性耐火泥浆

碱性耐火泥浆是用于砌筑碱性耐火制品的接缝材料，包括有镁质、镁铝质、镁铬质和镁硅质等耐火泥浆。碱性耐火泥浆是用烧结或电熔镁砂、合成原料（如镁铝尖晶石、镁铬尖晶石），或废镁砖、废镁铬砖等破粉碎后制成的粉料，加结合剂和添加剂配制成的。制备泥浆的粉料粒度组成与其他耐火泥浆相似，是由0.5~0.074 mm和小于0.074 mm两种粒度配制的，其配合比为（70~75）:（25~30）。

由于碱性耐火泥浆中含有MgO，而MgO与水接触时易发生水化反应生成$Mg(OH)_2$，产生体积膨胀，而加热后又会脱水分解成MgO，因此用水调制碱性泥浆在使用中易发生胀裂而失去结合强度。所以碱性耐火泥浆不能单独采用水来调制，而必须采用能与镁砂（MgO）反应生成复合盐的液状化学结合剂或非水系有机结合剂来调制。另外必须注意的是：碱性耐火泥浆也不能用酸性化学结合剂（如磷酸、磷酸二氧铝）来调制，因为酸性化学结合剂与MgO反应速度很快，会出现瞬凝现象，使泥浆失去作业性而无法使用。

碱性耐火泥浆用的化学结合剂有氯化镁（卤水）、硫酸镁、三聚磷酸钠、六偏磷酸钠、硅酸钠（水玻璃）等，用这些化合物的水溶液调制的碱性耐火泥浆均具有一定的作业时间，而且凝固后均具有一定的结合强度。但较普遍采用的是卤水和聚磷酸钠结合剂。非水系碱性耐火泥浆是用液态酚醛树脂来调制，用无水乙醇来调节其作业性能。

碱性耐火泥浆尚无统一的物理性能指标要求，均为根据使用要求来调配，在行业或企业标准中只规定其主要化学成分含量。

12.4 碳化硅和炭质耐火泥浆

碳化硅质耐火泥浆是用于砌筑碳化硅制品和含碳化硅制品的接缝料。而炭质和含炭质耐火泥浆主要用于砌筑大、中型高炉碳砖、混铁炉或鱼雷罐铝碳砖的接缝料和填缝料，此类泥料又称炭糊，有粗缝糊和细缝糊之分。

1）碳化硅质耐火泥浆 是以一定粒度组成的碳化硅为原料，配加结合剂和外加剂而制成的，可分为有水碳化硅泥浆和无水碳化硅泥浆、有水泥浆的结合剂是用水玻璃，或酸性磷酸盐，或氧化硅微粉+铝酸钙水泥；而无水碳化硅泥浆的结合剂是用液态酚醛树脂、或焦油+蒽油+沥青。

有水碳化硅泥浆的外加剂包括有增塑剂，稳定剂（防沉淀剂或称悬浮剂）。增塑剂可采用软质黏土、氧化硅微粉（烟尘硅）或水溶性有机高分子化合物。稳定剂可采用羧甲基纤维素、甲基纤维素、木质素磺酸盐等。但必须与所采用的结合剂匹配。甲基纤维素类有机化合物之所以能起稳定作用，是因为它们在水中能溶胀成胶体溶液，是一种大分子溶胶真溶液，为亲水胶体溶液。在水溶液中，它们的分子能吸附在疏水的SiC固体粒子上，而将固体微粒子托起悬浮于液体中，从而能保持悬浮液的相对稳定性（不易发生沉淀）。这类水溶性有机物既是悬浮液的稳定剂，又是增塑剂，同时具有保水性和黏结性。

碳化硅耐火泥浆的粒度组成同其他泥浆相似，视砌体砌缝厚薄不同，最大颗粒粒径波动在0.5~1 mm。>0.074 mm占40%~50%，<0.074 mm占50%~60%。表8.7-48为不同结合剂结合的碳化硅耐火泥浆性能。

2）粗缝糊与细缝糊 粗缝糊和细缝糊为砌筑高炉炭砖（块）的接缝料或填缝料，是一类固/液比较高的炭质耐火泥浆（料）。粗缝糊用于填塞较宽的缝隙，而细缝糊用作缝隙较小（1~2 mm）的接缝料。粗缝糊与细缝糊它们的配料组成相似，只是泥料中骨料最大颗粒尺寸有所差别。这类泥料是以冶金焦炭为主要原料，配加有无烟煤或土状石墨，以沥青，煤焦油和蒽油作为结合剂调制而成的。

粗缝糊的配料组成一般为：冶金焦炭（0~1 mm）40%~60%，无烟煤（0~8 mm）20%~30%、土状石墨（0~8 mm）0%~20%，煤焦油10%~15%、煤沥青

5%～12%、蒽油2%～4%。对其性能要求：灰分小于8%、挥发分大于12%、1 000℃热处理后耐压强度不小于15 MPa。

表8.7-48 不同结合剂结合碳化硅泥浆性能

所用结合剂		硅酸盐	磷酸盐	酚醛树脂
冷态抗折强度/MPa	110℃×12 h	2.3	2.1	200℃ 9.6
	1400℃×3 h	9.7	8.5	3.0
热态抗折强度/MPa	1350℃	5.0	1.7	1.1
体积密度（烘干）	$/g\cdot cm^{-3}$	1.96	1.77	—
荷重软化温度 T_2	/℃	>1650	>1650	—
热导率	$/W\cdot(m\cdot K)^{-1}$	(215℃) 8.7	—	
热膨胀系数	$/K^{-1}$	3.05×10^{-6}	—	—
黏结时间	/min	1.8～3.5	1.3～3.0	2～5
SiC含量	/%	76.0	86.2	78.7

细缝糊的配料组成为：冶金焦实（0～0.5 mm）50%～60%，土状石墨（0～0.5 mm）10%～20%，煤沥青10%～20%，蒽油0～28%，煤焦油0～35%，柴油0～6%。对其性能要求：灰分小于8%，挥发分小于35%。

用液态酚醛树脂作为结合剂的炭质耐火泥浆其配料组成和物理性能与粗缝糊和细缝糊不同，在其配料组成中，可以用部分碳化硅，或刚玉或高铝熟料取代冶金焦炭，则可称为含碳或碳化硅质耐火泥浆，而且也可在配料组成中引入防氧化剂，如加入金属Si或Al粉以提高泥浆的抗氧化性和高温结合强度。

13 耐火涂料（涂抹料）

耐火涂料是用于作耐火材料衬体表面的工作衬或保护衬的泥膏状材料。其固体/液体质量比或体积比与耐火泥浆（见耐火泥浆）相近，是一类具有较小屈服值的宾汉型流体的泥料，具有较好的铺展性，可采取人工涂抹（刷）或机械喷涂法施工。

耐火涂料是一类功能性材料，按其作用功能分有：钢液“洁净化”涂料、热辐射（红外辐射）涂料、防氧化涂料、保温涂料、耐酸涂料和耐碱涂料等。耐火涂料是由特定性质的耐火集料（细骨料+粉料，或粉料+超细粉料，或粉料+纳米材料）、结合剂和涂料助剂（如分散剂，塑化剂，防沉剂，防缩剂、烧结剂等）组成的。随着涂料作用功能不同，配制涂料所采用的主要材料材质、结合剂和助剂有较大的差异。

13.1 钢液“洁净化”涂料

钢液“洁净化”涂料是用于作连铸中间包工作内衬的涂料，通称为中间包涂料，是一类碱性镁钙质耐火涂料。这类涂料之所以有净化钢水的作用，在于涂料中含有CaO，CaO能吸附钢水中的氧化物（如Al_2O_3，SiO_2，Fe_2O_3）和P，S等杂质，使钢水中非金属夹杂物降低而起净化钢水的作用。

镁钙质中间包涂料是由白云石和/或烧结镁钙砂、烧结或电熔镁砂、结合剂、外加剂（分散剂、增塑剂、烧结剂）和有机纤维组成的。白云石是由碳酸钙$CaCO_3$和碳酸镁$MgCO_3$组成的复盐，理论上含CaO 30.4%，MgO 21.9%。经煅烧分解后含CaO 58%，MgO 42%。但煅烧后的白云石熟料极易水化，难以直接用于配制涂料，因此多数采用生白云石砂与烧结或电熔镁砂，或抗水化镁钙砂与烧结镁砂按一定比例配合使用。

适合配制此类涂料的结合剂有两类：一为硅酸盐类（不同模数的硅酸钠），另一为聚磷酸钠盐（不同聚合度的聚磷酸钠），一般采用聚磷酸钠的居多。涂料中加入有机纤维的作用有两方面：一为防止干燥时发生裂纹、烘烤时发生爆裂；二为降低涂料的热传导性，起一定保温隔热用。有机纤维有人工合成的纤维和天然植物加工制取的纤维，一般采用天然植物加工成的短纤维较好。外加剂主要是增塑剂，可采用的增塑剂有软质（塑性）黏土、膨润土、氧化硅微粉、消石灰等，这些外加剂不但有增塑作用，而且也起烧结剂的作用。

镁钙质涂料允许的最大颗粒度为3～5 mm，其粒度组成为>0.088 mm 60%～65%，<0.088 mm 35%～40%。有机纤维加入量系根据所要求的涂料体积密度而定，可在0.5%～2.5%范围内调整，体积密度随着采购纤维加入量的增大而降低。体积密度一般控制在1.9～0.3 g/cm^3范围内较合适。

一般说中间包涂料中CaO含量越高，其净化钢液的作用越好，但并没有一确定值，而且CaO含量高的涂料在制备上有一定难度。表8.7-49为不同CaO含量的中间包涂料理化性能及其适用范围。

表8.7-49 中间包用镁钙质涂料理化性能

材质		MC－12	MC-32	MC-50
化学成分 /%	MgO	≥74	≥54	≥34
	CaO	≥12	≥32	≥50
体积密度/$g\cdot cm^{-3}$	110℃×24 h	1.9～2.2	1.9～2.2	1.9～2.2
耐压强度 /MPa	110℃×24 h	≥5.0	≥5.0	≥4.5
	1500℃×3 h	≥2.5	≥2.5	≥2.5
烧后线变/%	1500℃×3 h	≤3.0	≤3.0	≤3.0
应用范围		普通钢水	洁净钢水	超洁净钢水

镁钙质中间包涂料的使用寿命（连铸炉数）与其涂抹涂层厚度有关，一般涂层厚度35～40 mm连铸炉数为8～10炉次、40～60 mm厚度为10炉次以上。

13.2 热辐射涂料

热辐射涂料（层）是指在红外波段具有高发射率值或特定选择性辐射特性的涂料，此种涂料涂刷或喷涂，或熔射于工业炉衬体表面形成涂层，可提高炉壁表面的热辐射率，提高炉内的热利用效率。因此也称为节能涂料。

热辐射是一种电磁波的能量传递。在任何温度下，能够全部吸收和发射任何波长（0.1～100 μmm）的辐射能的物体称为黑体，黑体具有最佳的辐射特性。但一般物体的辐射特性在任何波长都低于黑体。在某温度下单位面积单位时间所辐射的能量称为该物体的辐射能。在同一温度下，某一物体的辐射能与黑体的辐射能之比称为该物体的辐射率ε，又称为黑度。辐射率值介于0与1之间，发射率值越大，说明该物体的热辐射本领越高。

在耐火材料衬体上涂上一层高温高发射率的涂料后，能提高输入能量转换成辐射能的效率。金属氧化物、碳化物、氮化物和硼化物中有些材料适合于制造高温高发射率值的涂料。表8.7-50为12种耐火材料的辐射率对比。

从表中看出：SiC材料和ZrO_2-CaO-SiO_2系材料具有较高的辐射率值。因此一般选用SiC和ZrO_2-CaO-SiO_2系材料作涂料基体的较多。

SiC质热辐射涂料是由SiC粉料（<0.1 mm）、结合剂和外加剂组成的。结合剂可采用有机硅类溶胶，或磷酸盐、硅

酸盐、硼酸盐。外加剂包括有防沉降剂（如羧甲基纤维素，阿拉伯树脂、糊精等）和塑化剂（如软质黏土、膨润土、氧化硅微粉等）。表 8.7-51 为 SiC 质热辐射涂料不同温度下的辐射率和其黏结强度。

表 8.7-50 几种耐火材料的辐射率

材料名称	温度/℃	辐射率 ε
耐火黏土砖	1100	0.35～0.65
硅砖	1000 1000	0.8 0.85
镁砖	1100	0.38
硅线石砖	1010～1560	0.432～0.78
莫来石砖	700	0.4
刚玉材料	1010～1560	0.18～0.52
SiC 材料	1000～1400	0.82～0.92
ZrO_2-CaO-SiO_2 材料	800～1600	>0.9
耐火纤维材料	1100	0.35

表 8.7-51 SiC 质涂料不同温度下辐射率

温度/℃	全辐射率 ε	黏结强度/MPa
1000	0.82	0.75～1.5
1100	0.85	—
1200	0.87	1.20～1.95
1300	0.90	—
1400	0.92	2.00～3.11

ZrO_2-CaO-SiO_2 系热辐射涂料其基本成分是 ZrO_2、CaO、SiO_2，此类材料在近红外波段辐射率并不高，但具有较高的耐火度、结构强度和耐高温腐蚀性。为了提高在 1～5 μm 波段的热辐射率，可采取在 ZrO_2 晶体中掺杂增黑剂来增大杂质能级而提高其热辐射率。可采用的增黑剂是过渡元素氧化物：Al_2O_3、Cr_2O_3、Fe_2O_3、MgO、CoO。这些氧化物可提供的正离子（Al^{3+}、Cr^{3+}、Fe^{3+}、Co^{2+}、Mg^{2+}）半径与 Zr^{4+} 离子半径相近，可以取代 Zr^{4+} 离子位置或掺杂于 ZrO_2 晶隙，从而增加杂质能级，提高近红外辐射能力。

ZrO_2-CaO-SiO_2 系涂料是由含 ZrO_2 熟料、结合剂和添加剂组成的。含锆熟料是由 ZrO_2、锆英石和增黑剂（过渡族元素氧化物）组成的烧结料，经粉碎成 400 目粉料使用，此粉料可与由 SiO_2、SiC 和高岭土组成的 300 目粉料按比例配制成涂料的基体材料。结合剂是由磷酸二氢铝、硅溶胶和水溶性聚乙烯醇按 6:3:1（质量）配制成的，结合剂的 pH = 3。添加剂包括有分散剂（六偏磷酸钠）、防沉降剂（羧甲基纤维素、钛白粉）、成膜剂（蓖麻油）等。此涂料工作温度为 800～1450℃，红外波段平均热辐射率 ε > 0.9。可作电热加热炉，燃气加热炉内衬的热辐射涂层，节能率可达 10%左右。

13.3 防氧化耐火涂料

防氧化耐火涂料是用于含碳耐火制品（如镁碳砖、铝碳砖、铝碳长水口和侵入水口等）在热处理过程中和使用中防止碳素氧化的泥料。对这类涂料的技术要求是：①涂料铺展性要好，能很好地黏附于含碳制品的表面，对含碳制品表面具有一定浸润性；②烘干后与含碳制品表面具有一定的结合强度；③涂抹于制品表面上后成膜性好，涂层不发生开裂和脱落，④在中、低加热烘烤中能形成均质致密釉化层，以阻止空气中的氧气侵入制品内，防止制品中的碳素氧化。为了满足上述技术性能要求，防氧化耐火涂料是由陶瓷釉料，结合剂和涂料助剂（分散剂、防沉降剂、增塑剂、偶联剂等）组成的。

此类涂料用的陶瓷釉料一般是由钾或钠的长石、钙或钡的偏硅酸盐、硼酸盐、氟化物、石灰石、氧化铅、碳酸锂、高岭土、石英、高铝矾土等组成的。组成物之间的比例是按所需的成釉（釉化）温度范围（700～1300℃）来确定。涂料的结合剂有硅酸乙酯水解液、水玻璃、硅溶胶、酸性磷酸盐等，以及它们分别与有机物或无机物反应制得的改性结合剂，以提高涂料的使用性能。这类涂料采用的分散剂，防沉降剂、增塑剂和成膜剂与其他涂料相似。但由于这类涂料是涂抹在含碳或碳素制品表面上，碳质材料与无机材料之间亲合性很差，因此要加偶联剂，把不同性质的材料，通过化学或物理的作用结合在一起，偶联剂是无机与有机物质界面间的"桥梁"，可采用的偶联剂有硅烷系偶联剂和钛酸酯系偶联剂。

防氧化涂料在含碳制品上涂抹的涂层厚度一般不超过 1 mm。因此涂料中的固体粒度小于 0.03 mm，调成的涂料浆体密度为 1.6～1.8 g/cm^3，要求烘干后即能形成致密凝胶保护层，并随着温度的提高，在 700～900℃时出现釉化，形成均质釉面层，以阻止空气中的氧气向碳质制品内部扩散而起防氧化作用。

13.4 耐酸耐火涂料

耐酸耐火涂料是由酸性或半酸性耐火粉料（小于 0.088 mm），结合剂和涂料助剂调制而成的，可采用的酸性和半酸性材料有叶蜡石、硅石、铸石、安山岩、焦宝石等，它们的耐酸度分别为：叶蜡石 92%～96%，硅石大于 97%，铸石 98%，安山岩大于 94%，焦宝石 92%～97%，此外，为了防止涂料施工后涂层干燥中发生开裂也可加入耐热玻璃短纤维，或硅酸铝质耐火短纤维（3～7 mm）。

耐酸耐火涂料的结合剂有水玻璃，二氧化硅溶胶，酸性磷酸铝（磷酸二氢铝）等，用水玻璃作结合剂时可选用高模数的水玻璃（模数不小于 3），并可引入有机树脂来提高其黏结力和抗龟裂性能，有机树脂最好是水溶性的或水乳胶树脂，可选用的有机树脂有：水溶性甲基硅醇钠，聚醋酸乙烯乳液，聚丙烯酸酯乳液，水性尿素树脂等。用二氧化硅溶胶作结合剂时要选用 SiO_2 含量 30%～45%的硅溶胶，使用时可加入硅烷偶联剂或有机树脂乳液。用酸性磷酸铝作结合剂时需经高温烘烤才能固化，在加热过程中形成缩合磷酸盐而成膜。也可加入固化剂使其固化成膜，可采用的固化剂有金属氧化物、氢氧化物、硼酸盐、硅氟化物等。

耐酸耐火涂料主要用作有酸性气体介质通过的烟囱、烟道和某些有酸性介质反应器的内衬的表面涂层。

13.5 耐碱耐火涂料

耐碱耐火涂料是用耐碱耐火粉料、结合剂和涂料助剂配制而成的，具有抗碱金属蒸气的侵蚀作用。可采用的耐碱耐火粉料有焦宝石、高铝矾土熟料、铝铬渣、锆英石、铬刚玉等磨细而成的粉料。粉料粒度小于 0.5 mm，其中小于 0.074 mm约占 60%～70%。结合剂可采用铝酸钙水泥或水溶性硅酸钠（水玻璃）。涂料助剂包括有分散剂（聚磷酸钠、聚丙烯酸钠、柠檬酸钠等），防沉降剂（羧甲基纤维素、膨润土）和助烧结剂等。

耐碱耐火涂料主要用作有碱蒸气沉积与腐蚀的烟道烟囱和气氛工业炉衬体的表面保护层。

13.6 耐热和耐火保温涂料

耐热保温涂料主要是用作耐火衬体外表面的保温涂层，使用温度在700℃以下。而耐火保温涂料主要是用作耐火衬体内表面的保温涂层，使用温度在1100℃以上。

耐热保温涂料所采用的基体主材料有膨胀蛭石粉、膨胀珍珠岩粉、硅藻土粉、石棉绒、轻质黏土熟料粉，以及矿渣棉、玻璃棉和硅酸铝纤维棉等，它们之间的配合比例是根据所要求体积密度、热导率和使用温度来确定。可采用的结合剂有硅酸盐水泥、铝酸盐水泥、水溶性硅酸钠、酸性磷酸二氢铝等。增塑剂主要是膨润土和可塑性耐火黏土。

以膨胀蛭石或膨胀珍珠岩为主体材料配制成的涂料的一般性能为：体积密度 0.36～0.50 g/cm^3，350℃的热导率为 0.06～0.12 W/（cm·K）。这类耐热保温涂料主要用作裸露于大气中的工业炉砌体的外表面保温，如作轧钢加热炉、热处理炉、玻璃窑等炉（窑）顶的外表面保温涂层，以及一些热风或废气管道的内壁保温涂层。

耐火保温涂料所采用的基体主材料有轻质黏土熟料、轻质高铝熟料、轻质莫来石熟料、轻质氧化铝熟料等制成的粉料、烧结黏土质或莫来石质空心球（＜1 mm）、电熔氧化铝空心球（＜1 mm），粉煤灰漂珠，以及硅酸铝纤维棉、莫来石质纤维棉、多晶纤维棉等，可根据使用条件而选用之。可选用的结合剂有硅酸乙酯水解液、水溶性硅酸钠、二氧化硅溶胶、酸性磷酸盐、硫酸铝水溶液等。但选用上述结合剂时都要调配相应的固化剂，如用水溶性硅酸钠溶液作结合剂时，可选用的固化剂有氧化锌、硅氟化物、缩合磷酸盐、硼酸盐等。一般采用硅氟化物和缩合磷酸盐较好。此类保温涂料所采用的助剂（塑化剂、防沉剂等）与普通耐火涂料所采用的相似。

耐火保温涂料的主要物理性能（体积密度、热导率）随所采用的基体主材料的物理性能的不同而有较大的差异。如用莫来石轻质熟料粉为主配制成的耐火保温涂料的体积密度为 0.8～1.0 g/cm^3、热导率为 0.26～0.26 W/（m·K）。而用轻质氧化铝熟料和电熔氧化铝空心球配制成的耐火保温涂料的体积密度为 1.2～1.6 g/cm^3，热导率（1000℃）为 0.9～1.2 W/（m·K）。

耐火保温涂料主要用作高温炉内衬表面的涂层和热风管道内壁的保温涂层，也用作耐火纤维毡或耐火纤维制品内衬表面的涂层，以提高内衬抗气流冲刷或抗烟气的腐蚀。

编写：李再耕（洛阳耐火材料研究院）

第8章　隔热耐火材料

隔热耐火材料是指气孔率高、体积密度低、热导率低的耐火材料，又称轻质耐火材料。包括隔热耐火制品、耐火纤维和耐火纤维制品。按使用温度分为：低温隔热耐火材料，使用温度低于900℃，如硅藻土隔热砖、膨胀硅石制品、硅钙板、膨胀珍珠岩制品等；中温隔热耐火材料，使用温度900~1200℃，如黏土质隔热耐火砖、硅酸铝质耐火纤维等；高温隔热耐火材料，使用温度大于1200℃，如高铝质隔热耐火砖、氧化铝隔热耐火砖、硅质隔热耐火砖、氧化铝空心球砖、氧化锆空心球砖、高铝耐火纤维、多晶质耐火纤维（多晶氧化铝纤维，多晶氧化锆纤维，多晶莫来石质纤维）等。

生产隔热耐火制品主要采用能形成多孔结构的工艺方法，如轻质原料法、烧尽加入物法、泡沫法、化学法等。非晶质耐火纤维，如硅酸铝质耐火纤维、高铝耐火纤维等，通常用熔融法生产。多晶质耐火纤维，如莫来石纤维、氧化铝纤维等，用胶体法生产。

隔热耐火材料的主要特性是气孔率高，一般在45%以上；体积密度低，一般不超过1.5 g/cm^3；热导率低，多数小于1.0 W/（m·K）。主要用作工业炉窑的隔热保温，它既能减少炉窑的散热损失，又能降低炉窑的蓄热量，获得最佳的节能效果，并可减轻热工设备的质量。隔热耐火材料与一般耐火砖相比，其抗渣侵蚀性、机械强度和耐磨性都较差。因此，不宜用于炉窑的承重结构和直接接触熔渣、炉料、熔融金属等部位。

1　隔热耐火制品

隔热耐火制品是指气孔率不低于45%的耐火制品。隔热耐火制品的主要特性是气孔率高、体积密度小、热导率低、热容小、隔热性能好。既保温又耐热，可作各种热工设备的隔热层，有的也可作为工作层，是构筑各种窑炉的节能材料。以隔热耐火制品替代一般致密耐火制品做筑炉材料，能够减少蓄热和散热损失40%~50%，特别是对不连续性的热工设备更有效。

隔热耐火制品的种类很多，一般按使用温度、体积密度和制品形状分为3类：①按体积密度分类，体积密度在0.4~1.3 g/cm^{3}的为轻质砖，低于0.4 g/cm^{3}的为超轻质砖；②按使用温度分类，使用温度600~900℃为低温隔热材料，900~1200℃为中温隔热材料，超过1200℃的为高温隔热材料；③按制品形状分类，一种是定型的轻质耐火砖，包括黏土质、高铝质、硅质以及某些纯氧化物轻质砖等，另一种是不定型轻质耐火材料，如轻质耐火混凝土等。

隔热耐火制品的生产产方法与于一般致密材料有所不同，方法很多，主要有烧尽加入物法、泡沫法、化学法和多孔材料法等。

1）烧尽加入物法　也叫可燃物加入法。在制砖的泥料中加入容易烧尽的可燃物，如炭末、锯木屑等，使制品在烧成后具有一定的气孔。

2）泡沫法　在制砖的泥料中加入泡沫剂，如松香皂等，并以机械方法使之起泡，经烧成后获得多孔的制品。

3）化学法　利用能适当产生气体的化学反应，在制砖工艺过程中获得一种多孔的制品，通常用白云石或方镁石加石膏，以硫酸作发泡剂。

4）多孔材料法　用天然的硅藻土或人造的黏土泡沫熟料、氧化铝或氧化锆空心球等多孔原料制取轻质耐火砖。

采用热导率低、热容量小的隔热耐火制品做炉体结构材料，可节省燃料消耗；能提高设备生产效率；还能减轻炉体质量，简化窑炉构造，提高产品质量，降低环境温度，改善劳动条件。隔热耐火制品多被用作窑炉的隔热层、内衬或保温。

1.1　氧化铝质隔热耐火砖

氧化铝质隔热耐火砖用电熔刚玉、烧结氧化铝和工业氧化铝为主要原料制成的隔热耐火制品，具有耐酸碱气氛和抗还原能力强、抗热振性好的特点。可在1700℃以下长期使用。其生产工艺采用泡沫法和烧尽加入物法两种。

泡沫法是用松香皂泡沫剂与细粉碎的原料、结合剂等配制成泡沫泥浆，浇注成型，经干燥、烧成、整形、检选而成制品。泡沫法生产的产品，具有结构均匀、热导率低，保温性能好等特点。

烧尽加入物法是采用聚苯乙烯小球作烧尽加入物制造氧化铝隔热耐火砖。生产工艺为以下几步。①原料及添加剂。以电熔刚玉、烧结氧化铝和工业氧化铝为主要原料，以聚苯乙烯小球为烧尽加入物，硅石或其他材料作体积稳定剂，常温、高温均起结合作用，添加物为结合剂。②配料、混练和成型。配料依据制品体积密度及其理化性能要求，确定各类物料的加入量。混练用混练机或泥浆搅拌机，加料顺序是：聚苯乙烯小球→部分结合剂和水→粉料→结合剂。成型采用制品尺寸易于掌握，不易产生弹性后效的振动成型及其他方式成型，或采用泥浆浇注成型。③干燥和烧成。干燥时，因聚苯乙烯小球在90~110℃体积剧增，其后即液化、汽化、氧化消失，大多数厂家对聚苯乙烯小球进行膨化处理以后再用于生产，所以干燥温度不宜过高过急，干燥后的砖坯残余水分要求小于2%。装窑采用侧码，烧成时低温阶段应注意烧失物的体积变化，依制品的体积密度和理化指标确定最高烧成温度，一般要大于1600℃，可以比致密砖烧成制度快一些。

氧化铝质隔热耐火砖体轻，耐压强度大，导热性低，重烧体积收缩率小，热振稳定性好，可用于高温热工设备的隔热层或与火焰直接作用的炉窑及精密热工设备的工作内衬，但不宜用于直接接触熔液及熔渣的侵蚀处。在还原气氛下使用也有较高的稳定性。使用温度视制品纯度高低，一般可达1650~1800℃。此类制品典型理化指标见表8.8-1。

表8.8-1　氧化铝质隔热耐火砖的理化指标

项目	指标
Al_2O_3/%	90.2~91.6
体积密度/g·cm^{-3}	1.2
常温耐压强度/MPa	8~10
重烧线变化（1600℃×3 h）/%	0.01~0.03
热导率（1000℃）/W·m^{-1}·K^{-1}	0.6~0.8
荷重软化开始温度（0.098 MPa）/℃	1530~1590
抗热振性（1000℃空冷）/次	≥50

1.2　高铝质隔热耐火砖

高铝质隔热耐火砖是以铝矾土为主要原料制成的Al_2O_3

含量不小于 48% 的隔热耐火制品。高铝质隔热耐火砖，主要采用铝矾土，结合黏土作原料，掺入结合剂和锯木屑，为了提高产品性能，添加工业氧化铝、刚玉、硅线石、蓝晶石、硅石的细粉，可制得不同体积密度，最高使用温度不同的制品。通常使用温度 1 250 ~ 1 350℃，有的可达1 550℃。

高铝质隔热砖多用泡沫法生产，制品的体积密度在 0.4 ~ 1.0 g/cm³之间，也可采用烧尽加入物法制造。高铝质隔热耐火砖理化指标见表 8.8-2。

用泡沫法生产包括泡沫剂的制备、泡沫泥浆的调配、成型、干燥和烧成五部分，工艺流程见图 8.8-1。

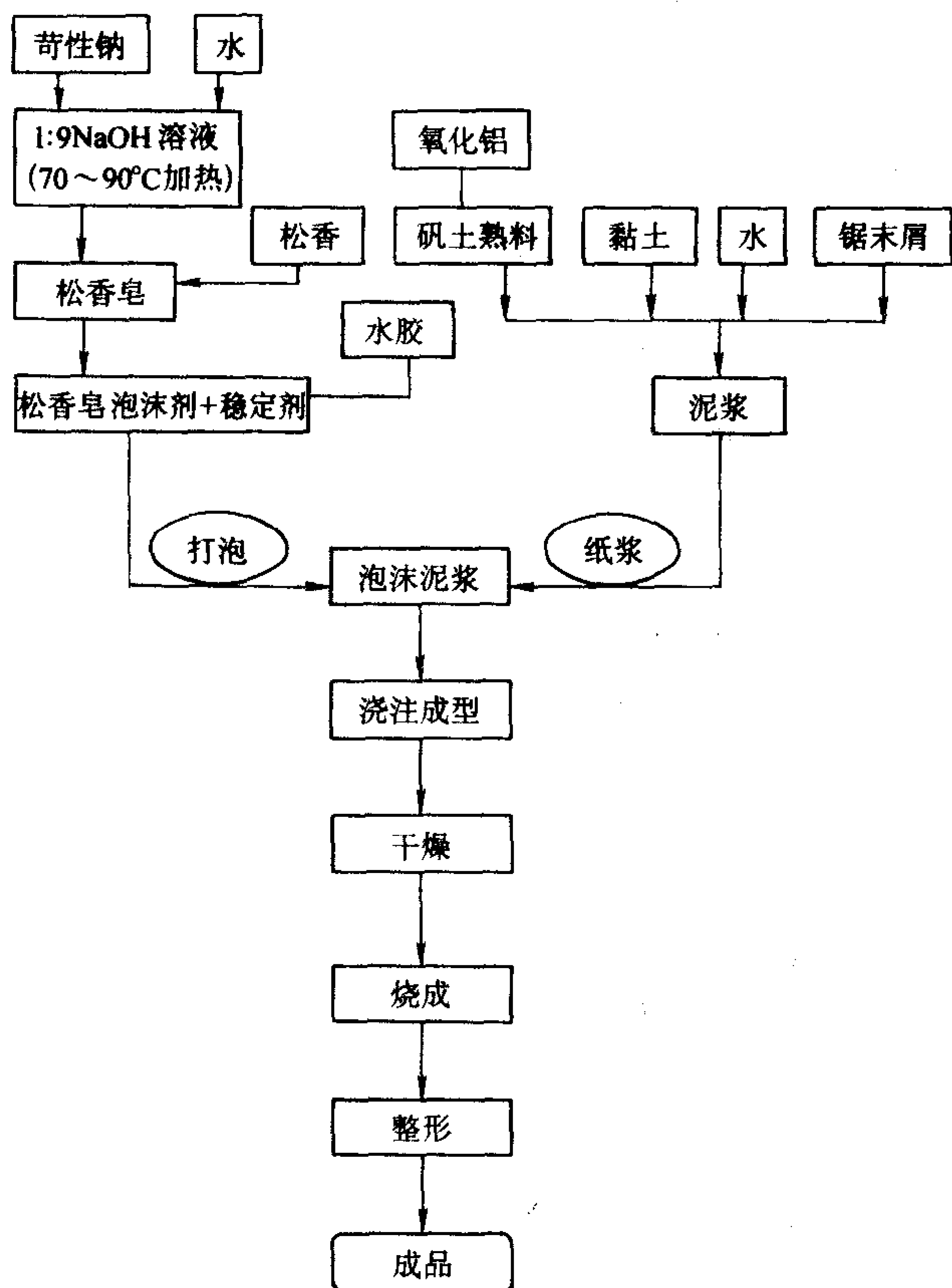


图 8.8-1　高铝质隔热耐火砖工艺流程图

1) 泡沫剂的制备　泡沫剂实际上是一种表面活性物质。泡沫是空气在液相中的分散体系，在此体系中，空气为分散相，液体是气泡分离的分散介质，在气体 - 液体的界面上，形成吸附层，表面活性越大，形成的吸附层越坚固，吸附固体颗粒的能力也越强。吸附层的稳定性与泡沫浓度有关。气体与液体所生成的胶体的 pH 值对稳定性也有影响。国内大多数工厂使用的泡沫剂 pH 值在 8 ~ 9 之间。当表面活性物质分子在表面层的排列呈不饱和态时，泡沫最为稳定，此时泡沫剂可以充分水化而与水牢固结合在一起。泡沫剂的质量一般由泡沫坚韧性、泌水量、发泡倍数 3 个性能指标来鉴定。常用松香皂作泡沫剂。其制备方法是：将松香（31%），NaOH（6.1%），水（62.9%）的混合物放入耐碱侵蚀的加热器中，加热到 70 ~ 90℃，松香全部溶解皂化。冷却后在 0.147 mm 筛网上用盐水洗涤 3 ~ 4 次，然后再用清水冲洗 1 ~ 2次，使 pH 值达到 8 ~ 9 即得到浅黄色膏状松香皂。将松香皂加入到热胶水中搅拌均匀便成松香皂泡沫剂。常用明矾和硫酸铝作泡沫稳定剂。水胶溶液在热状态下与松香皂的乳状液体混合，混合物用水稀释到密度为 1.0 ~ 1.10 g/cm³。含松香皂 0.5%（以松香计算）、水胶 0.5%（以水胶干重计算和 99% 的水放人打泡机中打泡后便可制得小而均匀的白色泡沫、其体积密度为 0.04 ~ 0.05 g/cm³。

2) 泡沫泥浆的调制　将经过细粉碎的结合黏土，高铝矾土熟料以及筛分好的锯末屑，按配比与水搅拌而制成泥浆。再与制备好的泡沫按比例共同在搅拌机中混合制成泡沫泥浆。泡沫与泥浆比例视制品的体积密度大小而定。体积密度 0.51 ~ 1.26 g/cm³ 的泡沫泥浆，可制成体积密度 0.4 ~ 1.0 g/cm³的制品。

3) 成型　采用浇注成型。砖模可采用木模或金属模，砖模工作面要求光滑并涂润滑剂，将砖模放在有垫纸的干燥板上，注入泡沫泥浆。为了防止制品产生大气泡而影响组织结构，注浆应缓慢进行并在模内将泥浆翻拌或震动以便排气，然后用木板刮掉余浆。

4) 干燥　浇注后带模在 40℃左右下干燥 18 ~ 20 h，待砖模周边拉开 3 ~ 5 mm 缝隙时脱模，继续进行干燥，这时温度可以提高到 80 ~ 90℃；如果在隧道干燥窑中干燥，入口温度不应超过 40℃，出口温度不应超过 150℃。砖坯残余水分：标准型的不大于 3%，大砖不大于 1%。干燥是关键工序，如果控制不当，将会出现裂纹、底酥、凹心、黏膜、掉棱角等废品。

5) 烧成　采用侧码装窑，用硅砖搭架，将砖坯码在架内，码架高度不应超过 1.6 m。根据制品体积密度大小和 Al_2O_3 含量的高低确定装窑部位和止火温度。止火温度通常为 1 320 ~ 1 380℃，保温时间 5 ~ 8 h。Al_2O_3 含量越高的制品。止火温度越高，甚至高达 1 580 ~ 1 620℃。由于浇注成型，烧成制品的形状不规整，需要研磨整形，使外形符合要求。

表 8.8-2　高铝质隔热耐火砖理化指标

项目	指标						
	LG-1.0	LG-0.9	LG-0.8	LG-0.7	LG-0.6	LG-0.5	LG-0.4
Al_2O_3/% ≥				48			
Fe_2O_3/% ≤				2.0			
体积密度/g·cm⁻³ ≤	1.0	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4
常温耐压强度/MPa ≥	3.92	3.43	2.94	2.45	1.96	1.47	0.78
试验温度（重烧线变化不大于 2%）/℃	1 400	1 400	1 400	1 350	1 350	1 250	1 250
热导率(平均温度 350℃ ±25℃)/W·(m·K)⁻¹	0.50	0.45	0.35	0.35	0.30	0.25	0.20

高铝质隔热耐火砖可用于砌筑隔热层和无强烈高温熔融物料侵蚀及冲刷作用的部位。直接与火焰接触时，一般的高铝隔热耐火砖的表面接触温度不得高于 1 350℃。莫来石质隔热耐火砖可直接接触火焰，具有耐高温，强度高，节能效果显著等特点。适用于热解炉、热风炉、陶瓷辊道窑、电瓷抽屉窑及各种电阻炉的内衬。Al_2O_3 含量为 82.4% 的刚玉 - 莫来石隔热耐火砖，可以在 1 550℃下作炉衬使用。

1.3　黏土质隔热耐火砖

黏土质隔热耐火砖是以耐火黏土为主要原料制成的 Al_2O_3 含量 30% ~ 48% 的隔热耐火制品。采用耐火黏土、漂珠、耐火黏土熟料作原料，掺加结合剂和锯木屑经配合、混合、成型、干燥、烧成，可制得体积密度 0.3 ~ 1.5 g/cm³ 的产品，生产量占隔热耐火砖一半以上。

黏土质隔热耐火砖常用的生产工艺是加漂珠的烧尽加入

物法，也可用泡沫法工艺。黏土质隔热耐火砖物理指标见表8.8-3。

加漂珠的烧尽加入物法工艺过程如下。

1）原料、结合剂及锯木屑　①原料为耐火黏土、黏土熟料、漂珠。漂珠的化学组成波动很大，为获得产品质量符合标准的制品，必须选用 Al_2O_3 含量大于30%，Fe_2O_3 含量小于3%，耐火度大于1 610℃的作为黏土质隔热耐火砖的原料。漂珠大部分球体为封闭型空心球，壁薄而强度大，其体积密度为0.38～0.44 g/cm³，颜色呈灰白色，粒径为20～250 μm，其中50～150 μm的比较多，整珠率大于95%。可用筛选或漂洗除去夹杂物，如经漂洗的，应经干燥或甩干。②熟料细粉和漂珠是瘠性骨料，漂珠珠体是圆形或近似圆形的，表面光滑、颗粒细，比表面积大，这就要求结合剂具有较强的结合性能。主要结合剂有：耐火黏土、亚硫酸纸浆废液、硫酸铝、水玻璃、磷酸及磷酸盐，糊精，树脂等。耐火黏土具有较高的结合性、分散性、可塑性、耐火性和烧结性，同时价格低廉、资源丰富，因此，结合剂多以耐火黏土为主，依制品型号，体积密度及技术要求，加入适量的有机或无机结合剂。③锯木屑应经过筛分，粒径应小于1～2 mm。

2）配料　产品体积密度不同，漂珠加入量也不同，一般波动在10%～70%之间，产品体积密度越小，加入量越多。在配料中加入部分黏土熟料细粉，以减少由于漂珠变形产生的体积收缩。为减少漂珠用量，提高半成品强度和降低烧成收缩，加入适量锯木屑。

3）混练　使物料水分混合均匀，并提高泥料的成型性能，常用的混练设备有混砂机和强制逆流式混练机等。操作方法有两种：一是按漂珠、锯木屑、结合剂、水、黏土及熟料细粉的顺序加入。混练5～6 min，借以获得以漂珠或锯木屑为核心，外包结合剂和黏土，最外层为干粉料的泥料。另一种是将漂珠、熟料细粉、结合黏土和锯木屑等加入混合机内，干混2～3 min后加水和结合剂，湿混3～4 min。混练好的泥料困料12～24 h后便可成型。泥料水分依产品体积密度、配料比例、成型方法等因素而定。一般泥料水分为20%～30%。

4）成型　多采用手工或机压成型，机压成型应采用150～300 kN压砖机。成型后的砖坯强度很低，应轻拿轻放；形状复杂的，单重大或体积密度小的半成品，可用托板或夹板抱拿，以防砖坯变形和破损。

5）干燥　成型后的砖坯可用隧道干燥器或在大坑干燥。砖坯由于含水量较大，进隧道干燥器的入口不超过50℃，出口温度不超过150℃。干燥后砖坯的残余水分应控制在2%以下。

6）装窑和烧成　采用侧装，要求平、稳、直，层层铺以稻壳，砖坯间应留手缝，装窑高度一般在1.5～1.8 m，体积密度小于0.6 g/cm³的制品不超过1.2 m，并装在窑内低温部位。制品在侧焰窑或隧道窑烧成时应力求窑温均匀，最高烧成温度因漂珠、黏土的质量及制品体积密度而异。通常体积密度0.4～0.6 g/cm³ 的制品，止火温度1 220～1 250℃；体积密度0.8～1.0 g/cm³ 的制品，止火温度1 250～1 280℃。保温时间6～8 h，冷窑速度与黏土砖相仿。在实际生产中，往往是不同体积密度的产品在同一窑中烧成，这就根据窑内温度分布情况，将不同牌号制品装在不同部位，以提高烧成质量。

表8.8-3　黏土质隔热耐火砖物理指标

项目		指标									
		NG-1.5	NG-1.3a	NG-1.3b	NG-1.0	NG-0.9	NG-0.8	NG-0.7	NG-0.6	NG-0.5	NG-0.4
体积密度/g.cm⁻³		1.5	1.3	1.3	1.0	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4
常温耐压强度/MPa	≥	5.88	4.41	3.92	2.94	2.45	2.45	1.96	1.47	1.18	0.98
重烧线变化不大于2%的试验温度/℃		1 400	1 400	1 350	1 350	1 300	1 250	1 250	1 200	1 150	1 150
热导率（平均温度350±25℃）/W·(m·K)⁻¹	≤	0.70	0.60	0.60	0.50	0.40	0.35	0.35	0.25	0.25	0.20

黏土质隔热耐火砖应用范围广泛，多用在热工设备和工业窑炉的隔热层，可用于无强烈高温熔融物料侵蚀及冲刷作用的部位，有的与火焰直接接触的表面涂上一层耐火涂层，减轻被炉渣和炉气烟尘冲刷，减少损毁，制品的工作温度不超过重烧线变化的试验温度。黏土质隔热砖属于气孔类的一种轻质保温材料。这种材料气孔率在30%～50%，其保温性差，但机械强度和抗蚀性能较好。

1.4　硅质隔热耐火砖

硅质隔热耐火砖是以硅石为主要原料制成的，SiO_2 含量小于91%的隔热耐火制品。硅质隔热耐火砖除具有隔热保温性能外，在很大程度上保持硅砖的特性，荷重软化开始温度高，在加热过程中，体积略有膨胀，使窑炉的整体性增强。

制造硅质隔热耐火砖采用经过细粉碎的硅石为原料，加入部分废硅质隔热耐火砖粉、矿化剂和烧尽加入物等。一般掺入35%～45%无烟煤或30%左右的焦炭作为烧尽加入物，其粒度小于1 mm。按一定比例在混练机中加水混合成泥料，经机械或手工成型，砖坯干燥后残余水分小于0.5%方可装窑，为防止因 SiO_2 多晶转变发生剧烈体积膨胀，引起制品产生裂纹，烧成时要求比较缓慢的升降温速度。

中国冶金工业标准 YB 386—63 规定的工业炉用硅质隔热耐火砖 QG-1.2 牌号产品性能，体积密度不大于1.2 g/cm³，常温耐压强度不小于3.43 MPa，耐火度不低于1 670℃，0.098 MPa下荷重软化开始温度不小于1 560℃，SiO_2 含量不小于91%。

该产品适用于砌筑工作温度不超过1 550℃，不与高温熔融物料直接接触和不直接受到侵蚀性气体作用的工业窑炉炉衬或用于隔热层。

硅质隔热耐火砖由于硅石粉尘对人体危害大，工艺过程比黏土质和高铝质隔热耐火砖复杂，在隔热耐火材料总产量中所占比重很小。

1.5　硅藻土隔热砖

硅藻土隔热砖是以硅藻土为主要原料制成的隔热耐火制品。硅藻土隔热砖具有细微的封闭气孔，气孔率高，保温性能好，但机械强度低，尤其是受潮后，强度明显下降，其主要化学成分是 SiO_2，其次是 Al_2O_3，还有铁、钾、钠、钙、镁的氧化物等杂质。

硅藻土隔热砖的生产工艺包括原料及其加工、配料与混料、成型和烧成五部分，工艺流程见图8.8-2。

1）原料及加工　制造硅藻土隔热砖用主要原料有硅藻土、粉煤灰、锯木屑和废隔热砖返回料等。硅藻土有一定的可塑性，颗粒越细，可塑性越好。用于制砖的硅藻土应满足

下列要求：SiO_2 含量大于 65%；Al_2O_3 含量小于 18%；Fe_2O_3 含量小于 7%；灼碱小于 14%。为了提高硅藻土的塑性并除去一部分可溶性盐类（杂质）以提高其理化性能，使用前应有一定的风化期。对原料加工，依硅藻土质量和工艺要求采用不同方式，有的要破碎到小于 1.5 mm，有的依风化而成的碎块，有的新采用硅藻土要经搅泥刀搅成小泥块，有的加水润湿等。热电厂的粉煤灰水分含量应小于 26%。锯木屑的水分含量应小于 50%，粒度小于 1 mm，废品及回料应经破碎后过筛（废品过 1.5 mm 筛，回料过 1 mm 筛），按比例配入砖料内。有的生产厂为使砖料具有较好成型性能和烧结性能，在砖料中加入结合剂和矿化剂，如铁磷、石灰乳、亚硫酸纸浆废液及糖蜜等。

2）配料和混练　为了减少坯体在干燥和烧成时的收缩和产生裂纹废品，在配料中加入一定比例的粉煤灰和熟料；在生产低密度产品时，在配料中还加入一定比例的锯木屑。各种物料的配比，根据制品的牌号、质量要求、成型方法和烧成情况等工艺条件来确定。混料在双轴搅拌机或混练机中进行，气温较低时要通入热水、热气，泥料水分因成型方法和牌号而异，一般为 35%～45%。

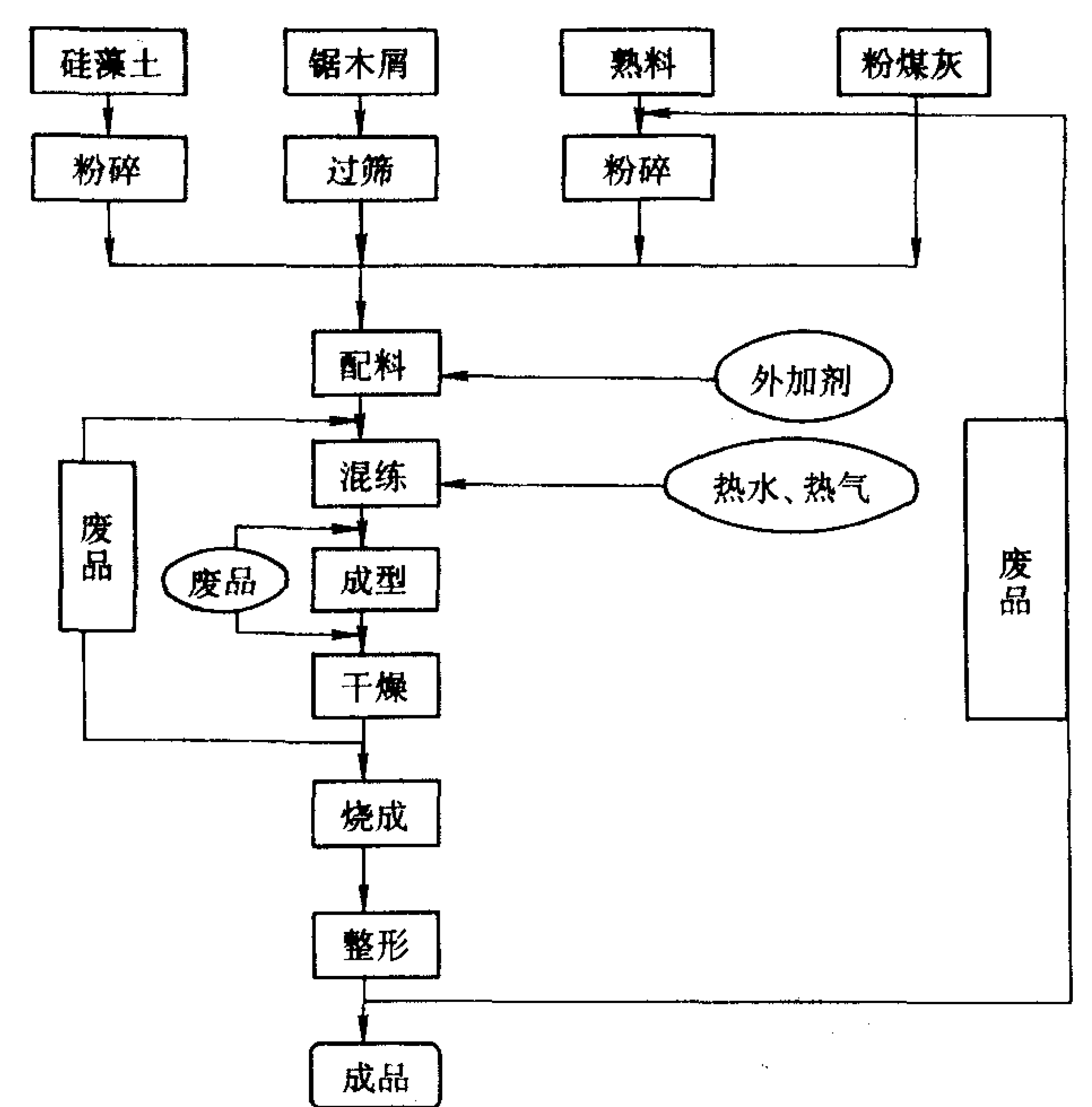


图 8.8-2　硅藻土隔热砖生产工艺流程图

3）成型　硅藻土砖一般采用挤坯成型、机压成型和手工成型。①挤坯成型。泥料送入挤坯机挤出规定尺寸的泥条，再用切割机切成所需的厚度或长度。②机压成型。在公称150～300 kN的压砖机压制，但压制操作时应防止因弹性后效而产生层裂或裂纹。③手工成型。数量少，形状复杂和大型制品采用木模手工成型。

4）干燥　在火坑或隧道干燥器中进行，由于砖坯的成型水分较高，应采用低温缓慢干燥，以免发生裂纹。当采用隧道干燥窑干燥时，砖坯入口温度应控制在 40～50℃，出口温度为 150℃左右；并保证供给足够的风量。干燥后的砖坯残余水分应控制在 3%以下，大型的形状复杂制品应控制在 1%以下。

5）烧成　装窑多用“井”字码法，码垛高度不超过 1.5 m，烧成时在低温阶段（200℃以下），主要是排除物理水，升温不宜过快，操作中调整火闸，加大窑内抽力，从而增大通风量。200℃以后开始排除结晶水及化合物分解。500～600℃砖中的锯木屑等有机物燃烧，窑内应保持氧化气氛，以有利于有机物充分燃烧，最终烧成温度可控制在 900℃左右。烧成后的制品有的需经整形而成制品。

硅藻土隔热砖物理指标见表 8.8-4。硅藻土隔热砖制品耐热性能差，耐火度仅 1 280℃左右，所以使用温度不高。只能用在 900℃以下的隔热层。

表 8.8-4　硅藻土隔热砖物理指标

项目	指标					
	GG-0.7a	GG-0.7b	GG-0.6	GG-0.5a	GG-0.5b	GG-0.4
体积密度/ $g\cdot cm^{-3}$	0.7	0.7	0.6	0.5	0.5	0.4
常温耐压强度 /MPa	2.45	1.18	0.78	0.78	0.59	0.27
试验温度（重烧线变化不大于 2%)/℃	900	900	900	900	900	900
热导率（平均温度 300℃ ± 10℃）/$W\cdot (m\cdot K)^{-1}$	0.20	0.21	0.17	0.15	0.16	0.13

1.6　膨胀珍珠岩制品

膨胀珍珠岩制品是以珍珠岩为主要成分，制成的隔热耐火制品。以膨胀珍珠岩为骨料，配以适量的胶结剂，如水泥、水玻璃、磷酸盐等，经搅拌、混合、成型、干燥、焙烧或养护而成的隔热制品。膨胀珍珠岩密度较小，一般仅为 40～120 kg/m^3；耐火度也不高，一般为 1 280～1 360℃。不同结合剂的制品的最高使用温度不同，通常在 1 000℃以下。

膨胀珍珠岩制品，在国家标准中，按其制品的体积密度分为 200 kg/m^3、250 kg/m^3、300 kg/m^3 和 350 kg/m^3 4 类，其物理性能见表 8.8-5。按所用胶结剂的种类分为：水泥结合膨胀珍珠岩制品、水玻璃结合膨胀珍珠岩制品、磷酸盐膨胀结合膨胀珍珠岩制品和沥青结合膨胀珍珠岩制品等，其物理性能见表 8.8-6。

表 8.8-5　制品的物理性能

项目		200		250		300		350	
		优等品	合格品	优等品	合格品	优等品	合格品	优等品	合格品
体积密度/$g.cm^{-3}$	≤	0.20	0.20	0.25	0.25	0.30	0.30	0.35	0.35
热导率 /$W\cdot(m\cdot K)^{-1}$	≤	0.056	0.060	0.064	0.068	0.072	0.076	0.080	0.087
抗压强度/MPa	≥	0.392	0.294	0.490	0.392	0.392	0.294	0.490	0.392
含水率/%	≤	2	5	2	5	3	5	4	6

表 8.8-6　几种膨胀珍珠岩制品的物理性能

项目	水泥结合制品	水玻璃结合制品	磷酸盐结合制品	沥青结合制品
体积密度/$g\cdot cm^{-3}$	0. 3～0. 4	0. 2～0. 3	0. 2～0. 25	0. 3～0. 4
抗压强度/MPa	0.49～0.98	0.59～0.15	0.59～0.98	0.196
热导率/$W\cdot (m\cdot K)^{-1}$	0.058～0.087	0.056～0.065	0.044～0.052	0.081～0.104
最高使用温度/℃	600	650	1 000	60
吸水率/%	110～130（24 h）	120～180（96 h）		

1.7　膨胀蛭石制品

膨胀蛭石制品是以膨胀蛭石为主要原料的隔热耐火制品。膨胀蛭石制品的生产，是以一定粒级的膨胀蛭石为骨料，加入掺合料及结合剂，按一定比例加水混合，经成型、干燥、焙烧或养护而成隔热制品。不同体积密度、掺合料和结合剂的制品，其最高使用温度不同，通常使用在1 000℃以下的隔热层。膨胀蛭石制品的种类很多，通常是按所用结合剂的种类和所用骨料的种类来划分。按结合剂可分为有机结合剂制品、无机结合剂制品和有机、无机复合结合剂制品。按所用骨料种类可分为单一骨料制品；多种骨料和掺合料制品。膨胀蛭石制品主要性能指标见表8.8-7。

膨胀蛭石充填应用时热导率较低，强度太低，而且不能防水，因此其应用受到很大限制。当使用高强胶结材料将膨胀蛭石黏结成成品时，就具有比膨胀蛭石强度更大的强度，而能承受更大的载荷；当 使用防水胶结材料将膨胀蛭石黏结在一起时，所得的制品就具有防水性能而可用于有水的场合。黏结剂的热导率通常比膨胀蛭石的热导率高，故黏结剂的加入虽使膨胀蛭石有了新的用途，但也降低了膨胀蛭石的隔热效果。

表8.8-7　膨胀蛭石制品主要技术性能

项目	水泥蛭石制品	水玻璃蛭石制品	沥青蛭石制品
体积密度/$g.cm^{-3}$	0.43～0.50	0.40～0.45	0.36～0.40
常温耐压强度/MPa	≥0.245	≥0.490	≥0.196
热导率/$W\cdot(m\cdot K)^{-1}$	0.093～0.140	0.082～0.105	0.082～0.105
允许工作温度/℃	≤600	≤800	≤90

1.8　硅酸钙板

硅酸钙板简称硅钙板，是以硅藻土和石灰为主要原料，加入增强纤维制成的隔热耐火制品，又称为硅酸钙板、微孔硅酸钙板。硅钙板按其成分分为两类，一类为普通硅钙板，化学成分中CaO/SiO_2为0.8左右，矿物成分为托贝莫来石（tobermorite，$5CaO\cdot6SiO_2\cdot5H_2O$），一类为硬硅酸钙，化学成分中$CaO/SiO_2$为1.0左右，矿物成分为硬硅酸钙（Xonotite，$6CaO\cdot6SiO_2\cdot H_2O$）。

硅酸钙具有容量小、强度高、热导率低、施工方便、损耗率低等优良性能。硅钙板的密度，国际上多数规定为不大于220 kg/m^3，也有的进一步分为不大于220 kg/m^3、不大于170 kg/m^3、不大于130 kg/m^3三种；中国则分类为不大于240 kg/m^3、不大于220 kg/m^3、不大于170 kg/m^3三种。其耐压强度在0.4 MPa以上，抗折强度在0.2 MPa以上；热导率（70℃±5℃）为0.049～0.064 W/（m·K），最高使用温度，托贝莫来石为650℃，硬硅酸钙型为1 000℃。

普通硅酸钙板的制造用加热凝胶法（又称静态法），加热凝胶法（静态法）生产托贝莫来石硅钙板的工艺流程见图8.8-3。硬硅酸钙的生产用动态水热合成法，其工艺流程见图8.8-4。

生产硅钙板的原料包括硅质原料、钙质原料、增强纤维和添加剂。硅质原料主要为硅藻土。硅藻土具有多孔结构，容重小，比表面积大，是含SiO_2原料最轻的一种，其硅藻壳所含SiO_2系无定形态，在100℃以下温水中容易和石灰起反应，生成胶体。可以用膨润土、硅质黏土、硅质页岩、粉煤灰、凝灰岩、石英粉等代替硅藻土。钙质原料以石灰为主。其有效CaO含量不小于85%的石灰；新鲜石灰加水消化成石灰浆，其CaO颗粒粒径小于1 μm，不仅具有良好的悬浮性，而且容易附着在SiO_2颗粒表面上，可以用水泥代替石灰。

生产硅钙板的增强纤维，必须有良好的分散性、耐碱性、耐热和与基体的亲和性。石棉是一种良好的硅钙板增强纤维，已被大量使用但由于它是以硅酸镁为主要成分的物质，对人体有害，国际市场上已基本不再采用。可以代替石棉的无机纤维有无碱玻璃纤维、耐碱矿棉纤维、纯水镁石纤维等。其中纯水镁石纤维为中国所特有，是一种纤维状含水碳酸盐，对人体无害，用来代替石棉的有机纤维包括纸浆、麻丝、聚丙烯丝等。

为了促凝、增强及降低容重，需加入助剂，包括水玻璃、硅钙粉、SiO_2超微粉、聚丙烯酰胺等。其中水玻璃为促凝剂，硅钙粉和SiO_2超微粉起核化晶种作用，聚丙烯酰胺的作用为：一是促凝，二是因其分子链长，可将分散相联接在一起，形成网状结构，起增强作用。

硅钙板可锯可钉，可制成板、块或套管等形状，用作电力、化工、冶金、船舶等热力管道和工业窑炉的保温材料；建筑物、仪器设备的防火隔热，也可以用于高温干燥窑、隧道窑窑车台面的隔热层；硅钙板的两面可粘贴塑料饰面板、胶合板、石棉水泥板等做成各种复合板，兼备装饰、防火等作用，还可以作为隔热材料。国际上隔热工程材料大多数采用硅钙板，有些国家的工业上保温使用硅钙板的已占70%～80%。

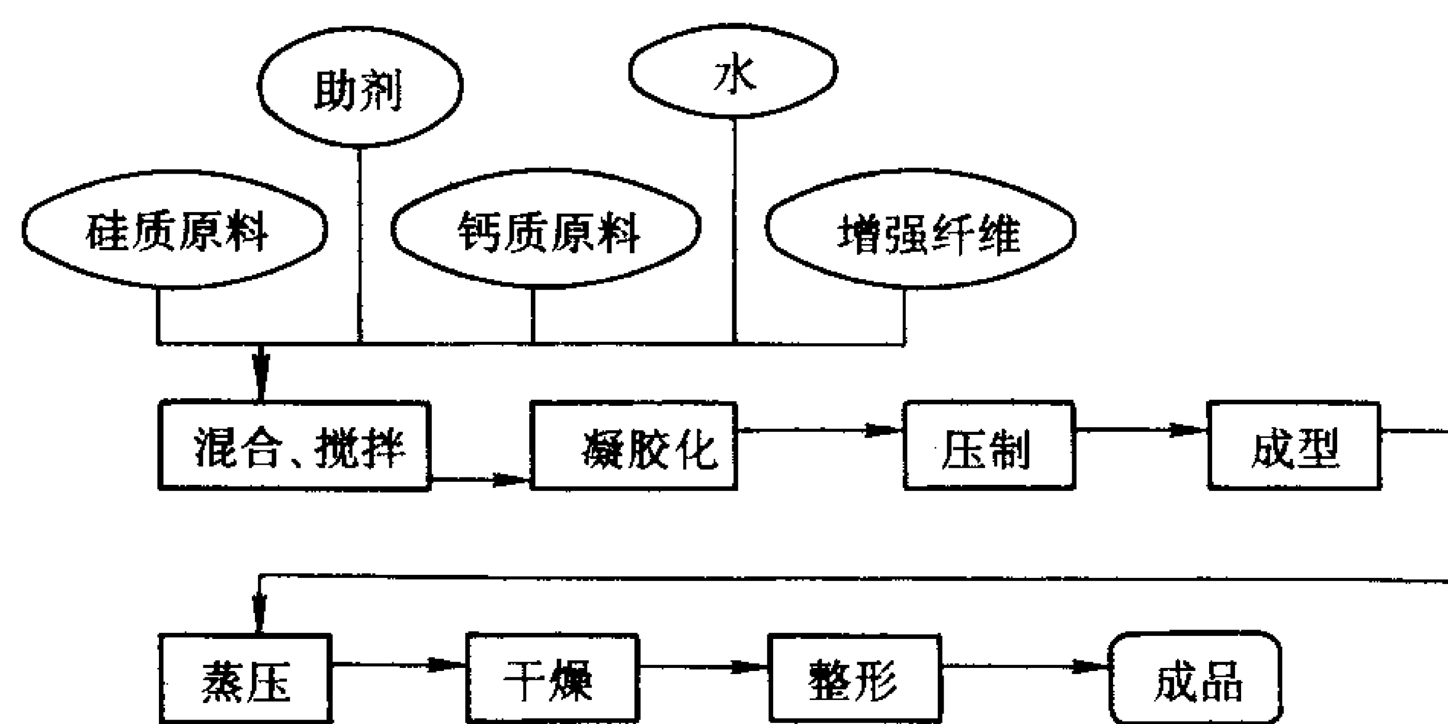


图8.8-3　莫来石硅钙板生产工艺流程

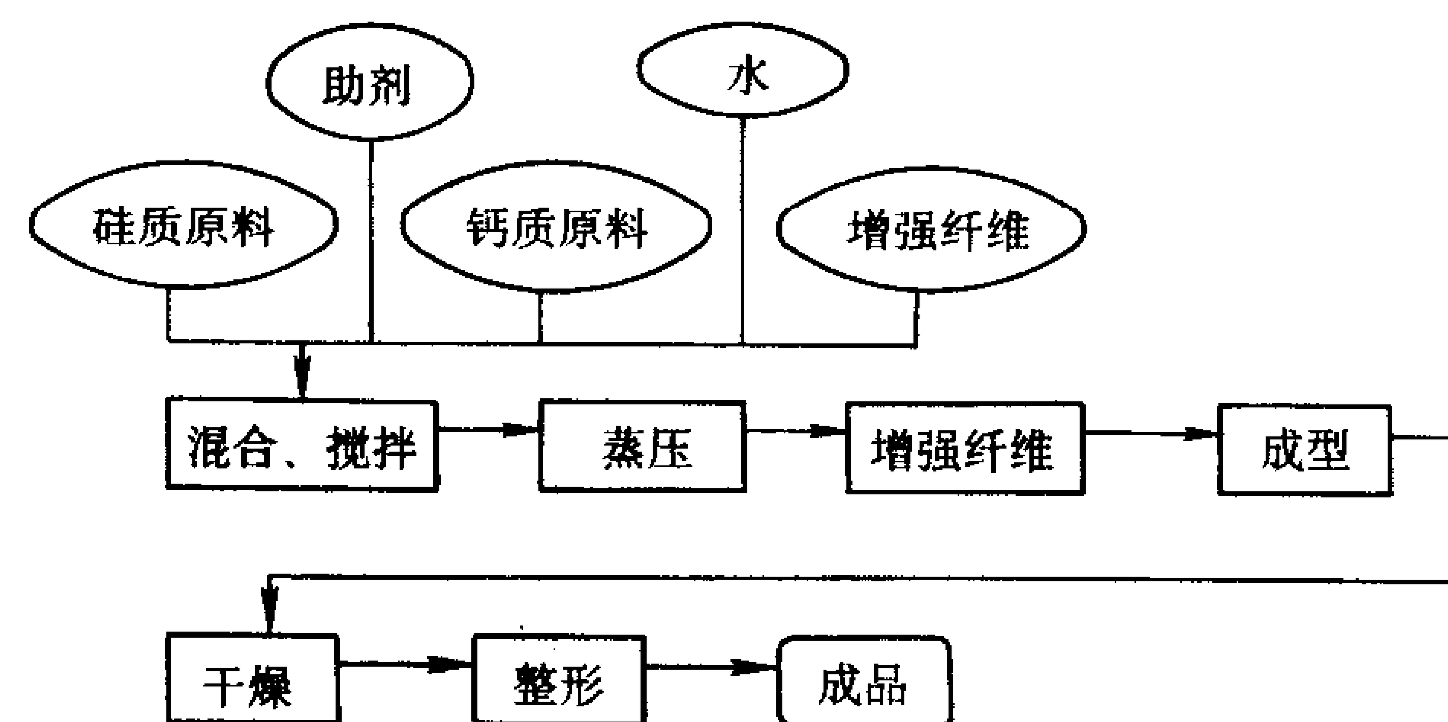


图8.8-4　硬硅钙板生产工艺流程

1.9　漂珠砖

漂珠砖是以漂珠为主要原料制成的隔热耐火制品。我国于20世纪70年代初开始用漂珠生产黏土质隔热耐火砖，由于工艺简单、资源丰富，产品质量好。80年代以来，多采用多孔熟料法或加漂珠的烧尽加入物生产漂珠砖。

漂珠是热电厂粉煤灰中浮选出来的硅酸铝质玻璃空心球体，它具有体轻、壁薄、中空、表面光滑、热导率低、保温性能好、耐火度高、耐压强度大等性能。利用漂珠的这些特性，可制造保温性能优异的隔热耐火材料，不同体积密度的制品的性能举例见表8.8-8。生产漂珠砖可采用半干法成型，

这种成型方法工艺简单，不需要成品整形工序。其工艺流程见图 8.8-5。

表 8.8-8　漂珠隔热砖不同密度的性能

体积密度/$g \cdot cm^{-3}$		1.0	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5
耐压强度/MPa	最小值	11.77	9.80	7.84	5.88	4.41	2.94
	一般值	11.77～24.5	11.76～22.55	7.84～18.63	5.88～15.69	4.41～9.31	2.94～6.27
重烧线变化不大于 2%的试验温度（保温 12 h）/℃		1 350	1 300	1 250	1 250	1 200	1 150
热导率/W·$(m \cdot K)^{-1}$		2.092	1.674	1.590	1.464	1.046	1.046

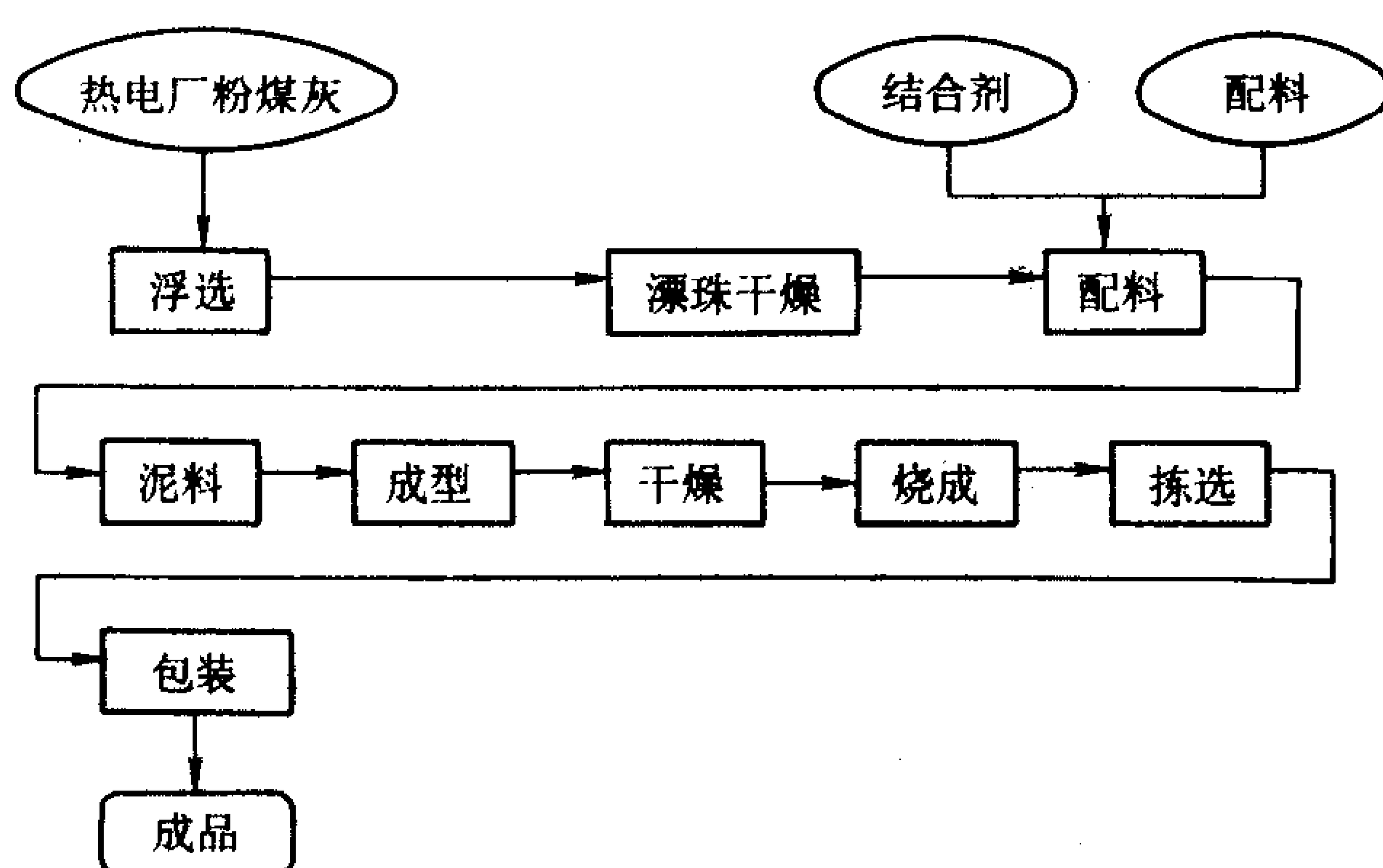


图 8.8-5　漂珠砖工艺流程图

漂珠砖在机械强度、耐高温性能、热导率、使用性能等方面优于现有的中档隔热材料，而且可以与硅酸盐纤维媲美。这种材料广泛用于使用温度在 1 200℃以下的各种高温工业窑炉，达到提高热效率、降低能耗的目的。漂珠砖用在冶金、机械、化工、石油、建材、轻工、电力等部门的工业窑炉和高温设备上，一般可节能 15%～40%，是一种较好的新型轻质隔热材料。

1.10　空心球制品

1.10.1　氧化铝空心球砖

氧化铝空心球砖是以氧化铝空心球为主要原料的隔热耐火制品。氧化铝空心球砖的典型技术指标为：Al_2O_3 含量不小于 98%，SiO_2 含量不大于 0.5%，Fe_2O_3 含量不大于 0.2%，体积密度 1.3～1.4 g/cm³，显气孔率 60%～80%，耐压强度不小于 9.8 MPa，荷重（0.2 MPa）软化温度不小于 1 700℃，热导率 0.7～0.8 W/（m·K）。

氧化铝空心球是以工业氧化铝为原料，用电熔法熔化后喷吹制得。电熔设备为电弧炉。熔池用石墨制品或其他耐火材料砌成，边缘上砌一个流口，在流口外侧安装一个压缩空气喷嘴，喷嘴以管道与压缩空气装置连接；炉体可以倾动；电极为石墨制品。在熔池内加入工业氧化铝后即可送电熔融，当熔液温度达到或高于 2 200℃时，熔液翻滚，即倾动炉体，使熔液流出；同时以压缩空气喷吹熔液流股，由于熔液黏度和表面张力的作用，熔液在喷吹和冷凝过程中形成了包裹空气的空心球，经收集筛选，将其按不同粒子分别存放备用。

不同粒径氧化铝空心球的数量比例随着压缩空气喷吹压力的不同而异，压力越大则小球的数量越多。空心球的壁厚随粒径不同而异，当粒度在 5～0.5 mm 范围内波动时，其壁厚相应在 0.3～0.5 mm 范围内波动。空心球的粒径越大，其自然堆积密度越小；粒径越小，则自然堆积密度越大。例如，粒径 5.13～3.22 mm，自然堆积密度为 470 g/L；3.22～2.0 mm 时，670 g/L；2.0～1.0 mm 时，810 g/L；1.0～0.5 mm 时，915 g/L。

将氧化铝空心球、烧结氧化铝细粉和结合剂按一定比例配料、成型、干燥、烧成，制得氧化铝空心球砖。氧化铝细粉是以工业氧化铝为原料制坯并经 1 500℃煅烧后磨细、酸洗、干燥制得。制砖所用结合剂通常为硫酸铝水溶液和磷酸二氢铝水溶液。氧化铝空心球粒径一般为 5～0.5 mm，用量 65%～70%，氧化铝细粉用量 30%～35%；结合剂用量 5%。采用振动成型法成型，砖坯经干燥后于 1 500～1 800℃烧成；也可不经烧成制得不烧制品，或以不定形材料直接构筑炉衬。

氧化铝空心球砖与普通隔热耐火制品相比较，其特点是制品内含有大量的闭口气孔，因此，它具有高强度及稳定气孔结构、低密度及低热导率，主要用作 1 800℃以下高温工业窑炉内衬，例如耐火材料、电子、陶瓷工业的高温窑炉内衬砖；高温热工设备的保温隔热层，例如石油化工工业气化炉、造气炉、煤炭工业反应炉、冶金工业感应电炉的隔热砖。

1.10.2　氧化锆空心球砖

氧化锆空心球砖是以氧化锆空心球为主要原料制成的隔热耐火制品，这种砖的主晶相为立方氧化锆（约占矿物组成的 70～80%），其典型性能为：耐火度大于 2 400℃，显气孔率 55%～60%，体积密度 2.5～3.0 g/cm³，耐压强度不小于 4.9 MPa，热导率 0.23～0.35 W/（m·K）。

氧化锆空心球砖以氧化锆空心球（65%～70%）和氧化锆细粉（30%～35%）为原料，另加硼酸水溶液作结合剂。混合均匀后用加压振动机械成型，制得的砖坯经干燥后再 1 700～1 800℃下烧成。

生产氧化锆空心球砖所用氧化锆空心球是以氧化锆为原料，氧化钙（或氧化钇、氧化镁）作稳定剂，经均匀混合，电弧法熔化成溶液，以压缩空气喷吹制成。氧化锆细粉是以氧化锆为原料，氧化钙（或氧化钇、氧化镁）作为稳定剂，均匀混合，电熔成溶液，冷凝后经破碎、磨细制得。

氧化锆空心球是性能优良的隔热耐火制品，最高安全使用温度为 2 200℃，氧化锆空心球砖具有较高的高温强度及稳定的气孔结构，从而能在 2 200℃高温下安全使用。氧化锆空心球砖密度低和热传导率低，既能减少热量损失，又能降低蓄热量。因此在冶金、石油化工、电子等热工设备中作为直接接触火焰的高温内衬材料，能降低能耗和减轻高温炉自重，使用效果良好。

2　耐火纤维

耐火纤维是纤维状隔热耐火材料。它具有一般纤维的特性，如柔软，有弹性，有一定的抗拉强度，可以进一步加工成各种纸、线、绳、带、毡和毯等制品；又具有一般纤维所没有的耐高温、耐腐蚀性能。耐火纤维可用作高温下与火焰接触，但不与高速气流、熔融金属和熔渣接触的炉衬。主要作为作为耐火隔热材料，已被广泛应用于冶金、化工、机械、建材、造船、航空、航天等工业部门；也可作为密封、吸音、过滤材料，以及高温复合材料的增强材料。其最高使

用温度随材质不同而异，玻璃质耐火纤维 1 000～1 300℃，多晶莫来石纤维和多晶氧化铝纤维 1 250～1 500℃，氧化锆纤维 1 600℃。

耐火纤维是非致密材料，金属熔体和熔渣能渗入纤维而导致炉衬的损坏。因此，耐火纤维一般不用于与熔融物直接接触的部分，耐火纤维制品的强度低于致密耐火材料，在那些经常遭受机械挤压、碰撞、摩擦的部位，应采用特殊的保护措施。耐火纤维制品不耐冲刷，当选用耐火纤维材料作炉衬，炉内气流速度一般应小于 10 m/s。炉窑的气氛对耐火纤维的使用寿命有密切关系，在还原气氛和真空下的最高使用温度应低于在氧化气氛下的使用温度，一般在还原气氛下低 100～150℃，在真空下低 250～300℃。

耐火纤维分为非晶质（玻璃态）和多晶质（结晶态）两大类。非晶质耐火纤维，包括硅酸铝质、高铝硅酸铝质、含铬硅酸铝质耐火纤维。多晶质耐火纤维，包括莫来石纤维、氧化铝纤维和氧化锆纤维（表 8.8-9），也有按耐火纤维最高允许温度分类的（表 8.8-10）。

美国、日本和西欧的一些国家，通常按照耐火纤维的最高使用温度进行分类。其方法是把耐火纤维样品保温 24 h，其线收缩接近并小于 2.5% 时的温度作为分类温度，实际允许最高长期使用温度要比分类温度要低，在氧化气氛下允许最高使用温度应比分类温度低 100～150℃，在还原气氛下应低 200～250℃，在真空气氛下应低 400～450℃。

表 8.8-9 耐火纤维的分类

方法	类别	级别	名称	长期使用温度/℃
熔融法	玻璃态纤维	低	硅酸铝纤维	≤1 000
		中	高纯硅酸铝纤维	≤1 100
		中	高铝纤维	≤1 200
		中	含铬硅酸铝纤维	≤1 200
胶体法	多晶纤维	高	莫来石纤维	≤1 400
		高	氧化铝纤维	≤1 500
		高	氧化锆纤维	≤1 600

表 8.8-10 耐火纤维在不同气氛下的使用温度

纤维种类	主要成分 (Al_2O_3)/%	长期使用温度/℃		
		氧化气氛	还原气氛	真空
1260 型	45～50	1 100～1 150	100～1 050	800～850
1400 型	55～60	1 300	1 250	950
1600 型	80～95	1 400～1 500	1 250～1 400	

注：表中纤维种类是美国、日本和西欧一些国家的分类。

2.1 耐火纤维的制备工艺

耐火纤维的生产方法主要有熔融法和胶体法。生产 ZrO_2 纤维除胶体法外，也可采用先驱体法。

2.1.1 熔融法

玻璃态耐火纤维都采用熔融法生产。熔融法又可分为熔融喷吹法、熔融甩丝法、熔融高速离心法。熔融喷吹法是将原料在高温炉内熔化成熔体，使其形成稳定的流股，用压缩空气或蒸汽喷吹，使熔体形成纤维。熔融甩丝法是将原料在高温炉内熔化成熔体，使其形成稳定的流股，让熔体流股落到一组高速旋转的滚筒上，靠滚筒的离心力使熔体甩成纤维。熔融高速离心法是将原料在高温炉内熔化成熔体，使其形成稳定的流股，让熔体流股落到高速旋转的圆盘上，圆盘转速可达到 30 000～120 000 r/min，利用转盘的动能和离心力，将熔体甩成纤维。

熔融法生产耐火纤维的工艺流程见图 8.8-6，主要工序包括：原料准备、熔化、成纤三个阶段。

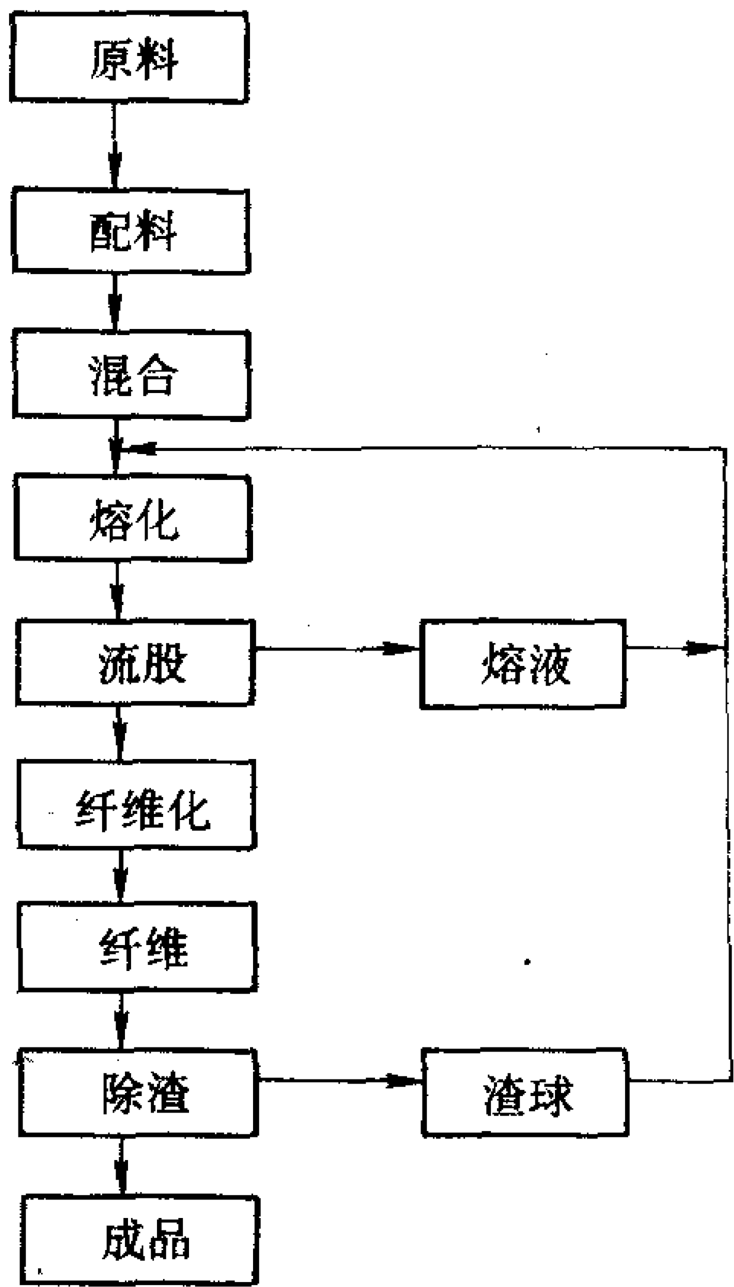


图 8.8-6 熔融法工艺流程图

1）原料准备 选用优质原料，生产普通硅酸铝纤维用的焦宝石原料要求 $Al_2O_3+SiO_2$ 不少于 95%，Al_2O_3 不少于 45%，Fe_2O_3 不大于 1.2%，Na_2O+K_2O 不大于 0.5%。生产高纯硅酸铝纤维和高铝纤维都使用工业氧化铝和纯净硅石作原料，要求配合料中 $Al_2O_3+SiO_2$ 大于 99%。配好的料需经充分混合均匀。

2）熔化 耐火原料（配合料）的熔点一般都在 1 800℃ 以上，熔化温度在 2 000～2 200℃。采用电弧炉或电阻炉作为熔化设备。

生产耐火纤维用的电弧炉有单相和三相两种。因单相电弧炉造成电路功率因素降低，现在几乎都被淘汰了，工厂常用的设备都是三相电弧炉。电弧炉在熔炼物料时，炉内不形成熔池，即一边熔化，一边形成流股，流股不连续，也不稳定，不能连续作业，纤维质量较差，热效率不高。电弧炉的优点是高温区集中，炉料自身即可充当耐火隔热材料，因此，炉壳不必设置水冷却系统投资较省。

电阻炉的作用原理和电弧炉不同，它采用难熔金属钼作电极，工作时电极直接浸入熔体中。电极间的电压降全部消耗在熔体里，依靠熔融物料的电阻发热而使配合料熔化，电阻炉的工作的基本过程是由炉外热源将炉内电极间的炉料熔化形成熔池。电极通电，熔体充当电解质导体，通电时熔体电阻产生的热继续熔化附近的炉料，一部分熔体则从炉底由氮气保护的金属钼、钨和铱流口排出炉外，以维持物料和能量的动态平衡。电阻炉的熔池温度高、熔区大、炉壳需要完备的水冷系统。可用三相供电或采用三个单相电炉变压器供电。功率一般为几百千瓦至 1 000 kW。电极材料一般用钼也可以用钨，需要水冷却。流口材料一般为钼、钨或铱，用氮气、氩气等气体保护，以减少氧化损失。流口的正上方可设一根钼塞棒，以控制流量。电阻炉的最大优点是产品产量稳定，质量高、电耗低。采用电阻炉代替电弧炉，一般可节电 50% 左右。电阻炉熔化物料时，流股稳定，流量可调节，原料损失少，粉尘和噪声都较电弧炉低。电阻炉一般能连续生产 15～30 天，自动化程度高。因此，越来越多的工厂采用电阻炉生产耐火纤维。

3）成纤 熔融法生产耐火纤维的成纤方法可归纳为喷吹法和离心甩丝法两类。

喷吹法是利用压缩空气喷吹熔体流股，使熔体纤维化，熔融物料受到高速喷射气流的作用，首先分散成细滴，进而熔体细滴被气流作用拉长使之纤维化。喷吹压力一般为

0.6～0.8 MPa,喷吹速度 400～700 m/s，适合进行喷吹的熔体黏度为 0.2～5 Pa·s。黏度大小或表面张力太大的熔体易产生渣球；黏度过高，喷吹成的纤维成棒状物。喷吹的气流排布对成纤率和成纤质量也有影响，一般采用"V"型分布。喷吹法设备简单，制得的纤维较细，但纤维直径的波动范围较大，纤维短且渣球含量较高，较适合年产 600 t 以下的中小型工厂选用这种方法。

甩丝法是使熔体流股在高速旋转的离心辊表面上，利用离心力的作用把熔体分散并拉伸成纤维，甩丝设备一般为三辊式结构（一个布料辊、两个甩丝辊）。布料辊的直径约 100～200 mm，甩丝辊的直径为布料辊的 1.5～3 倍，旋转速度依次加快，布料辊的线速度为 20～30m/s；一级甩丝辊 70～110 m/s；二级甩丝辊 85～135 m/s。辊速可根据生产的耐火纤维品种进行调整。用甩丝法成纤，其熔体最适合的黏度范围为 5～15 Pa·s。甩丝法的主要优点是产量大，成纤率高，纤维中渣球含量低，纤维的长度较大。缺点是设备复杂，维修困难，电耗较高。

2.1.2　胶体法

多晶质耐火纤维最常用的生产方法是胶体法，其工艺流程如图 8.8-7。基本工艺过程包括：胶体制备、胶体纤维化和热处理 3 个阶段。

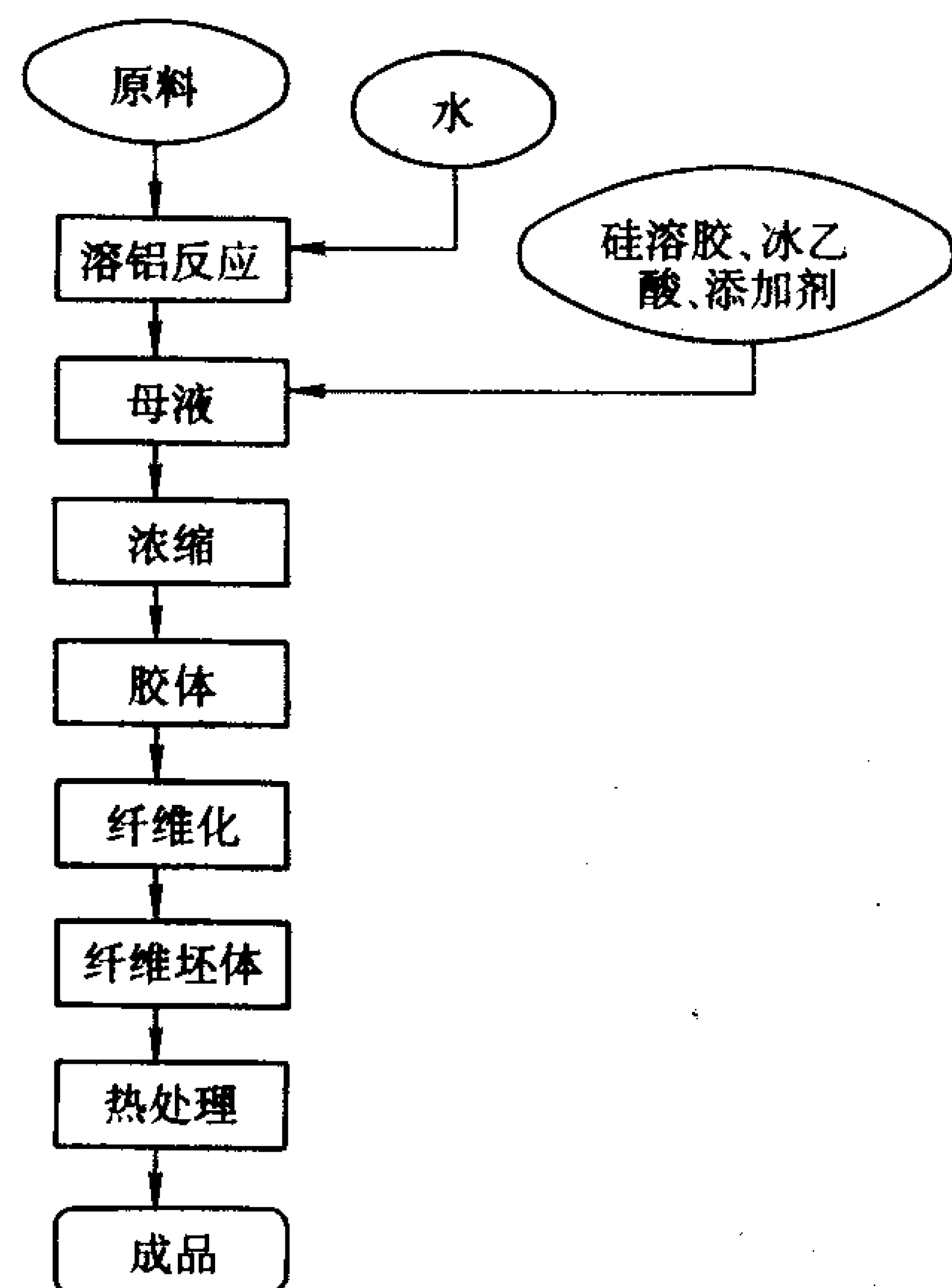


图 8.8-7　胶体法工艺流程图

1）胶体制备　把金属铝粉按一定比例溶解到氯化铝水溶液中制成透明的溶液，获得的溶液叫母液，制取母液的过程叫溶铝。溶铝过程分为初期的大量铝粉溶解的剧烈过程和残余铝粉加热溶解的缓慢过程两个阶段。当溶液被加热到 40～50℃就开始发生溶铝反应，同时放出大量热量，并使溶液温度升高。若不控制溶液温度，会导致物料喷冒。随着反应进行，铝粉逐渐消耗，熔铝过程由剧烈变缓慢，溶液出现降温趋势，需要外部热源加热，使溶液维持 100～110℃以利于残余铝粉溶解完全。反应结束，放出溶液，经过滤除去杂质，就得到母液。将母液按比例配入硅溶胶，进行搅拌浓缩，当浓缩液的密度达到 1.30～1.48 g/cm³ 时，可加入冰醋酸以及其他有机添加剂，再搅拌 10～30 min，就制成了胶体。

2）胶体纤维化　把胶体加到甩丝盘上，在离心力的作用下，通过甩丝盘侧壁成细流股，并继续被气流拉伸成纤维坯体，这就完成了胶体的纤维化过程。胶体适合成纤时的黏度为 5～20 Pa·s，甩丝盘线速度为 1850～2200 m/min，成纤环境温度 25～45℃，相对湿度小于 40%，坯体平均直径 6～7 μm。

3）热处理　纤维坯体经过热处理形成多晶结构。热处理过程分 3 个阶段，即干燥、分解和烧成。干燥过程主要是纤维坯体残存的溶剂和部分冰醋酸排出，在 200℃以下完成；在分解阶段，脱去化合物结合水和冰醋酸，并使氯化铝经分解形成氧化铝，纤维坯体的凝胶结构完全破坏而形成具有一定强度的多孔无定形氧化铝纤维结构。分解过程在 200～700℃完成。烧成阶段多孔无定形氧化铝向晶型转化，在 1 150℃左右开始析出莫来石结晶相，随着温度升高和保温时间延长，晶体长大。好的纤维应具有微晶结构，晶粒大小在 50～150 nm，热处理温度为 1 200～1 350℃。

2.2　耐火纤维的性质

耐火纤维的品质取决于其性质，它是评价耐火纤维的质量标准，也是选择耐火纤维的依据。耐火纤维的性质一般包括化学矿物组成、结构组成、热学性质、力学性质及使用性质等，如表 8.8-11 中所列。

表 8.8-11　耐火纤维的性质

性质种类	性质举例
化学矿物组成	化学组成即化学成分，矿物组成是耐火纤维中含有的矿相
结构性质	气孔率，憎水性，体积密度，真密度，透气度
热学性质	热导率，比热容，黑度
力学性质	烘干耐压强度，烧后耐压强度，烘干抗折强度，烧后抗折强度，高温蠕变强度，抗拉强度
使用性质	耐热性和加热线收缩变化，抗热振性，抗风蚀性能，回弹性，化学稳定性，隔音性能，电气性能，纤维直径（细度），可塑性，结合性

2.2.1　耐火纤维的化学矿物组成

耐火纤维的化学矿物组成决定了耐火纤维的品质。通常根据耐火纤维的化学成分，即主要成分和有害杂质成分来区分其类别。对于高档耐火纤维，不仅要考虑化学成分，还要考虑主晶相含量、晶粒尺寸、甚至晶相的特征等。

1）化学组成　化学组成即通常所称的化学成分，是耐火纤维的最基本特征。按各个化学成分含量的多少和作用将其分为两个部分：即占绝对多量的主要成分和占少量的副成分。副成分包括耐火纤维生产用原料伴随的有害杂质成分和耐火纤维生产过程中为改善其性质而特别加入的添加成分。Al_2O_3、SiO_2、ZrO_2、Cr_2O_3 等氧化物构成了耐火纤维的主要成分。它们的性质和数量直接决定着耐火纤维的品质，尤其是耐火纤维的耐热性，这是因为这些主成分均为高熔点的氧化物。

使用天然原料，甚至高纯工业原料生产的耐火纤维不可避免地要混入一定数量的杂质成分，因而耐火纤维的质量规定中都规定了主成分的最低值。耐火纤维中的杂质成分大部分在高温下起着溶剂的作用，严重地降低了制品的耐热性能，通常将其视为有害成分。

各类耐火纤维的化学组成表明如下特点。

① Al_2O_3、SiO_2 等氧化物构成了耐火纤维化学组成的主

成分，尤其是 Al_2O_3 的含量与耐火纤维的耐热性能有直接的关系。标准型、高纯型、高铝型等三种非晶质硅酸铝纤维，随着其化学组成中 Al_2O_3 的含量的增高，耐火纤维的耐热性也有相应提高。高铝型纤维的使用温度比高纯型纤维的使用温度提高 100℃，比标准型纤维的使用温度提高 200℃。这主要是由于三种硅酸铝纤维在化学组成上的差异所致。标准型硅酸铝纤维属高杂质的纤维，杂质降低了玻璃相黏度，促进了晶粒的生长，其次，三种硅酸铝纤维的 Al_2O_3 含量的差异又导致纤维析晶后晶相组织的不同。

② ZrO_2、Cr_2O_3 等高温氧化物，在非晶质硅酸铝纤维生产中作为添加物加入原料，加入量分别为：含铬硅酸铝纤维，Cr_2O_3 加入量为 3%～5%；含锆硅酸铝纤维，ZrO_2 加入量为 15%～17%。虽然 ZrO_2、Cr_2O_3 的加入量不大，但对耐火纤维耐热性能的提高却是非常显著的。含铬、含锆型纤维分别比高纯型纤维的使用温度提高 100～200℃以上。

③ 严格控制纤维中的 Fe_2O_3、Na_2O、K_2O 等有害杂质的含量，是提高耐火纤维性能，尤其是耐热性能的重要环节。Fe_2O_3、Na_2O、K_2O 等杂质使液相出现，玻璃相黏度降低，促进纤维在使用受热过程中的变形和结晶化作用。

2）耐火纤维的矿物组成　纤维制品的矿物组成取决于它的化学组成与生成的工艺条件。化学组成完全相同的制品，由于成分分布的均匀性和加工工艺的不同，使制品组成的矿物种类、数量、晶粒大小可以完全不同。耐火纤维由于生产工艺的不同，纤维的矿物组成也不同。以"熔融法"生产的非晶质纤维，其矿物组成为无序的玻璃相。以"胶体法"生产的晶质纤维，其矿物相为微晶晶体，其矿相组成又随晶质纤维的化学组成不同而不同。

2.2.2　耐火纤维的结构性质

耐火纤维直径多为 2～5 μm，长度 30～250 mm，呈表面光滑无缺陷的圆柱形，截面往往是圆形。与传统的隔热耐火材料相比，耐火纤维具有气孔率高，气孔孔径和比表面大等特点。一般耐火纤维气孔率大于 90%。隔热耐火材料的隔热功能主要就是利用气孔中空气的隔热，因而气孔孔径的大小、气孔的性质（开气孔还是闭气孔）对材料的导热性能有决定性的影响。

耐火纤维的组织结构系固态纤维与空气组成的混合结构，这种结构类型的隔热耐火材料的显微结构特点是固相和气相都以连续相的形式存在。在这种结构中，固态物质以纤维的形式存在，并构成连续固相骨架，而气相则连续存在于纤维材料的骨架间隙之中。

2.2.3　耐火纤维的热学性质

1）热导率　耐火纤维具有空气的热导率，是因为耐火纤维由固态纤维和空气组成的混合结构，气孔率高达 90% 以上，大量低热导率空气充满于气孔之中，并破坏了固态分子的连续网络结构，从而获得优良的绝热性能。并且气孔直径越小，沿热流方向由固态纤维分割呈密闭状态的气孔数量越多，则耐火纤维的绝热性能越好。

由于耐火纤维具有不同于传统耐火砖、隔热砖的结构，从而决定其热传导过程亦不相同。耐火纤维中的传热不单纯是由固态纤维的导热，同时还存在着空气的导热，间隙中气体的对流传热和孔壁之间的辐射传热（见图 8.8-8）。从传热的角度来看，一般以热导率这一重要的物理指标来表征耐火纤维的绝热性能。对均质材料来说，热导率代表本身的热性能，多空混合结构的耐火纤维的热导率则表征了其内传导、对流及辐射等三种传热效果的总和，故又称其为当量热导率或表观热导率。采用耐火纤维作为工业窑炉、高温管道壁衬材料的原因在于通过对炉（管）壁的绝热达到控制热流、节约能源的效果。

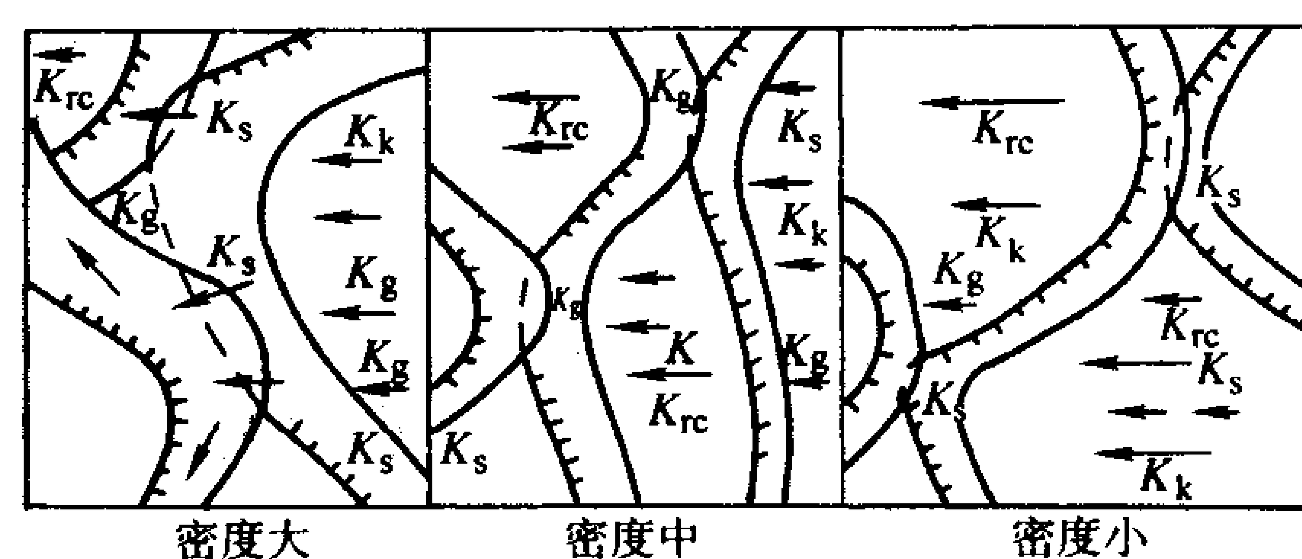


图 8.8-8　耐火纤维中的混合传热方式模拟图
（K_{rc}—辐射传热；K_g—空气导热；K_s—纤维传热；K_k—空气对流传热）

影响耐火纤维热导率的主要因素包括以下几方面：温度、密度、渣球、纤维直径、纤维湿度、使用气氛、纤维方向。

2）比热容　耐火纤维比热容的定义是常压下加热 1 kg 样品，使之升温 1℃所需的热量。耐火纤维比热容在设计和控制炉体的升温、冷却，特别是炉壁蓄热计算中具有重要意义。

耐火纤维的比热容随其矿物组成和温度而变化。表 8.8-12 列出了国外主要耐火纤维公司玻璃质、多晶纤维产品的比热容值。

表 8.8-12　国外公司耐火纤维毯比热容［kJ/（kg·K），1090℃］

产品＼公司	英国摩根热陶瓷公司	德国 Gossler 公司	美国 UNIFRAX 公司
玻璃质耐火纤维	1.13	1.13	1.13
多晶质耐火纤维	1.25	1.25	1.246

3）黑度（ε）　耐火纤维黑度的定义是耐火纤维的辐射能力与同一温度下绝对黑体的辐射能力之比。根据英国麦凯尼公司对标准型、高铝型耐火纤维针刺毯的黑度测定，两种耐火纤维针刺毯的黑度均为 0.95。由此表明，耐火纤维材料具有高于一般工程材料的黑度。在以辐射传热为主的工业窑炉中，耐火纤维壁衬对辐射能的吸收能力大，同时对被加热物料的辐射能力亦越大。

2.2.4　耐火纤维的使用性质

1）耐热性和加热线收缩变化　耐火纤维不仅具有一般低导热率材料所具有的优良的绝热性能，并具有高温下持续工作的优良耐热性能。由于玻璃质纤维的结晶和晶粒生长；多晶晶体纤维的晶型转变和晶粒生长；纤维中有害杂质及纤维使用中腐蚀性物质促进纤维结晶、聚晶及纤维接触处的烧结；高温蠕变等因素，造成纤维结构的变化——收缩变形、纤维失弹、脆化折断、纤维强度降低、致密化，直至发生烧结丧失纤维状结构。因此，各类耐火纤维的使用温度都用一个极限温度称为最高使用温度，又称为"分类温度"或"等级温度"，并作为纤维耐热性能的标志。国际上习惯把耐火纤维产品分为四个等级温度，即 1000℃型、1260℃型、1400℃型和 1600℃型。

耐火纤维的最高使用温度，是指耐火纤维短时间内能承受的极限温度，用以表征耐火纤维产品的耐热性的指标。耐火纤维产品允许长期使用温度一般比最高使用温度低 200℃左右。以国产 1260℃型纤维制品为例，其长期使用温度是 1000℃左右。

耐火纤维的加热线收缩，对单根纤维来说是没有意义的，仅与耐火纤维制品有关，并与纤维结晶、晶粒生长直接相关。在结晶化开始前的温度下，纤维尚保持其原来的玻璃

态，而并没有明显的蠕变时，耐火纤维制品不发生收缩。随着玻璃质纤维结晶开始，单根纤维发生卷曲，进而导致耐火纤维制品出现收缩。

2）抗热振性能　耐火纤维的抗热振性能是任何致密或轻质耐火材料无法比拟的，一般致密耐火材料在经过若干次急冷急热后便会产生龟裂，甚至剥落、断裂。而耐火纤维制品是由直径 2~5 μm 的纤维交互交织在一起，构成气孔率大于90%的多孔制品，并且质地柔软，富有弹性。这些特性使纤维制品在温度急剧变化的条件下，具有优良的缓冲热应力，保持各方向自由伸长等有利于抗热振损伤的能力，因此具有优良抗热振性能。由于在使用中无需考虑热膨胀应力，纤维壁衬施工后不必烘炉，不受升、降温限制，因此在工业窑炉设计时，亦可不必考虑纤维壁衬热膨胀应力和留膨胀缝等问题。加之纤维制品体积密度小，使工业窑炉炉体钢结构轻型化，又节约了筑炉钢材用料。

3）抗风蚀性能　耐火纤维表面光滑，彼此结合力差。在制毡板（或成毯）的工艺中必须加入一定量的结合剂，或采用“针刺”方法，使纤维制品保持一定强度和施工性能。当温度升高至 600℃左右，纤维制品中的结合剂开始逐渐挥发，并靠纤维间相互交织保持一定形状。当气流速度超过一定范围，纤维制品就会逐渐冲刷剥落，因而引起纤维壁衬的损坏。在火焰窑炉、高温管道采用耐火纤维壁衬时，必须考虑纤维壁衬的抗风蚀性能。无纺针刺技术引入耐火纤维二次制品生产工艺之后，使耐火纤维针刺毯的抗风蚀性能提高至 20m/s。表 8.8-13 为各种耐火纤维制品抗风蚀性能。

表 8.8-13　耐火纤维制品抗风蚀性能

耐火纤维制品	软毡	针刺毯	硬板	模块（组件）	湿毯	纤维浇注料
最高允许风速 /m·s⁻¹	8	20	25	30	30	>30

4）弹性及抗透气性能　耐火纤维用作高温气体的密封材料和垫衬材料，要求具有弹性（压缩复原性）和抗透气性，应选密度大（至少 128 kg/m³）的纤维制品，以提高其压缩回弹率和透气阻力。

此外，含结合剂的纤维制品比无结合剂纤维制品压缩回弹性大。耐火纤维制品回弹率随温度升高而降低。尤其是在玻璃质纤维受热结晶、晶粒逐渐生长、纤维失弹、强度下降的温度下，纤维制品回弹率急速降低。表 8.8-14 为国产标准型耐火纤维毡回弹率。

表 8.8-14　国产标准型耐火纤维毡回弹率

体积密度 /kg·m⁻³	113	121	146	178	189	198
回弹率/%	63.07	74.54	80.07	80.18	82.49	93.35

5）化学稳定性能　在氧化性气氛和中性气氛中，耐火纤维具有优良的化学稳定性。而在还原性气氛、真空条件及窑炉气氛中含有硫酸盐、氟化物、碱金属、V_2O_5 等物质时化学稳定性差，并直接影响纤维的析晶和晶粒生长速度，使耐火纤维性能劣化。

耐火纤维是一种气孔率高（大于 90%）、比表面积大（0.4~0.8 m²/g）的多孔纤维状轻质耐火材料，容易受到窑炉内一些有害物质的侵蚀。其中氢化合物、碳氢化合物的作用最为显著。在还原性气氛下的主要过程是：SiO_2 从玻璃相或莫来石中被还原；SiO_2 在真空条件下从玻璃相或莫来石中蒸发，即



$$SiO_2 + CO = SiO\uparrow + CO_2$$



$$SiO_2 + H_2 = SiO\uparrow + H_2O$$

SiO_2 和 Al_2O_3 是耐火纤维的主成分，在还原性炉气中由于 SiO_2 被还原，从而破坏了材料的组织结构，使壁衬纤维材料变质损毁。但 Al_2O_3 在含氢气等还原性气氛中是很稳定的。因此在还原气氛条件下使用的窑炉壁衬材料，应选用以 Al_2O_3 为主要成分的纤维材料。

此外，纤维状多孔壁衬由于吸附了 H_2、CO 等还原气体和惰性气体，使玻璃质纤维成核变得容易，各晶面上晶粒生长速度提高，从而加速了结晶的过程，导致纤维使用温度降低。

因此，耐火纤维的使用温度，使用寿命与其使用条件（窑炉气氛、腐蚀性物质的组成和含量等条件）密切相关。

2.2.5　耐火纤维的热退化

耐火纤维在使用过程中，受加热温度和加热时间的影响，造成纤维的质量恶化，以致粉化、脱落，这种过程称为热退化。

玻璃态耐火纤维是一种过冷的玻璃态物质，在高温下不稳定。硅酸铝耐火纤维在大气气氛下的长时间的加热过程中，由 900℃开始析出莫来石，1 300℃莫来石达到最大量。在长时间受热条件下，在 1 100℃开始析出方石英；短时间受热则在 1 200℃析出方石英。纤维析出莫来石晶体后，析出晶体量随温度升高而增加，同时，莫来石晶粒长大。随着晶粒的长大，纤维进一步收缩、失去弹性、强度降低以致粉化。硅酸铝耐火纤维在高温下使用而损坏的原因主要是晶粒长大而不是析晶。由纤维的差热分析结果可以肯定所有硅酸铝系耐火纤维都要析晶，但在析晶温度和晶粒没有长大或缓慢长大的温度下，纤维均能长期使用。

Fe_2O_3 等杂质的存在，往往促进析晶和晶粒长大。降低了耐火纤维的使用温度。过热水蒸气也会引起纤维脆化，在 100%水蒸气中，硅酸铝纤维的使用温度比在空气中低 100~200℃。

多晶纤维的热退化过程是细的结晶颗粒在高温下逐渐成长为大的晶粒。有的还伴随着晶型转变，如 $\theta\text{-}Al_2O_3 \longrightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$。产生体积变化，引起纤维破坏。

总之，耐火纤维的热退化是在一定外界条件下（高温及在高温下长时间保温及外界气氛条件等），纤维材料由不稳定状态向稳定状态转变的必然结果。

2.3　耐火纤维品种

2.3.1　硅酸铝质耐火纤维

硅酸铝质耐火纤维是以耐火黏土熟料（焦宝石）制成的玻璃纤维态隔热耐火材料又称普通硅酸铝纤维。

普通硅酸铝纤维采用耐火黏土熟料（焦宝石）为主要原料。作为耐火纤维原料用的焦宝石，特别要控制 Fe_2O_3、K_2O、Na_2O 的含量。一般要求 Al_2O_3 43%~54%，SiO_2 47%~53%，Fe_2O_3 < 1.2%。普通硅酸铝纤维生产工艺主要有原料加工、熔化、成纤三个步骤。

1）原料加工　把焦宝石破碎加工成小于 3 mm 颗粒（采用电弧炉熔化时，颗粒应稍大）。为使配合料熔化后形成的熔体具有合适成纤的黏度，以及改善纤维的某些性能，可在配料中加入少量添加剂，如硼砂。

2）熔化　耐火纤维配合料采用电炉作为熔化设备，熔化温度在 2 000~2 200℃，电炉可用电弧炉和电阻炉。

3）成纤　普通硅酸铝纤维熔体的成纤方法有两种，即喷吹或离心甩丝。喷吹法较简单，通常采用压缩空气或高温水蒸气喷射到从电炉流口中流出的熔体流股上，熔体受到高速气流的作用，首先分成细滴，进而在气流作用下细滴被拉

长，使熔体纤维化。喷吹法常用的气体压力为 0.6～0.8 MPa。喷吹法设备简单，制得的纤维较细，但纤维短，渣球含量较高。

普通硅酸铝纤维的性能见表 8.8-15，最高使用温度 1 260℃，长期使用温度 1 000℃左右。

表 8.8-15 几个国家普通硅酸铝耐火纤维的性能

国别		美国	英国	中国
化学成分/%	Al_2O_3	45.4	43～47	47.2
	SiO_2	51.9	50～54	49.8
	Fe_2O_3	1.0	0.6～1.8	0.9
	TiO_2	1.7	1.2～3.5	
	K_2O+Na_2O	0.2	0.2～2	
纤维直径/μm		平均 2.8	平均 2.8	2～3
纤维长度/mm		平均 100，最长 210	平均 100	12～250
加热线变化/%				3.10
最高使用温度/℃		1260	1 260	1 260
长期使用温度/℃				1 000

普通硅酸铝耐火纤维是一种 $Al_2O_3-SiO_2$ 系过冷玻璃态物质，这是一种不稳定的物相，在受热条件下，玻璃态要向稳定状态（结晶态）转化，这种转化现象叫析晶。它析出莫来石和方石英，这就破坏了纤维的内部结构，宏观上表现为加热收缩，失去弹性，严重时，引起粉化脱落。硅酸铝纤维，加热到 900℃时开始析出莫来石，在接近 1 100℃时，同时析出方石英，至1 260℃，莫来石和方石英大量析出，基本失去纤维特性。因此，普通硅酸铝纤维的最高使用温度不应超过1 260℃，长期使用温度应小于 1 000℃。在还原气氛下，或者在有少量的熔剂的条件下，应相应地降低使用温度。

2.3.2 高铝耐火纤维

高铝耐火纤维是氧化铝含量在 58%以上，Al_2O_3 和 SiO_2 大于 98.5%的高纯非晶态纤维隔热耐火材料。

高铝耐火纤维以工业氧化铝和高纯硅石作为主要原料，按一定比例混合均匀后制成团块，轻烧后经电弧炉和经干法混匀后用电炉熔化，用离心甩丝法和压缩空气喷吹法使熔体流股纤维化，制得高铝耐火纤维的原棉，原棉可以直接使用，也可以进一步加工成各种耐火毡、毯、板等制品。

高铝耐火纤维，直径 2～6 μm，长度 20～100 mm。未经除渣处理的原棉中渣球含量小于 10%，加热线收缩小于 2%（1 200℃，6 h），或小于 3%（1 400℃，6 h），热导率 0.13W/(m·K)（热面温度 1 200℃），耐火度大于 1 790℃。

高铝耐火纤维的最高使用温度为 1 400℃，长期使用温度为 1 200℃，把高铝纤维和多晶纤维按一定比例混合，可以加工成各种混合纤维制品，使用温度与加入的多晶纤维比例有关，使用温度范围为 1 200～1 450℃。

2.3.3 高纯硅酸铝耐火纤维

高纯硅酸铝耐火纤维是氧化铝和氧化硅总含量大于 99%，Al_2O_3 与 SiO_2 质量比接近于 1 的玻璃纤维态隔热耐火材料。

把工业氧化铝、高纯 SiO_2 微粉、添加剂、结合剂和水，按一定比例混合并制成团块，轻烧后用电弧炉熔化或配料经干法混合后用电炉熔化，然后用喷吹法或甩丝法使熔体流股纤维化，制得高纯硅酸铝纤维，其性能指标见表 8.8-16。

因高纯硅酸铝耐火纤维的杂质（Fe_2O_3、TiO_2、K_2O、Na_2O 等）含量小于 1%，析晶温度较高且晶粒长大缓慢，其使用温度比普通硅酸铝耐火纤维高，最高使用温度 1 260℃，长期使用温度 1 100℃。高纯硅酸铝纤维因 Fe_2O_3、TiO_2 等含量较低，在还原气氛下使用比较稳定。

表 8.8-16 几个国家高纯硅酸纤维性能指标

国别		日本	美国	中国
化学成分/%	Al_2O_3	47.3	51.3	50.2
	SiO_2	52.3	47.2	49.1
	Fe_2O_3	0.05	0.01～0.12	0.19
纤维直径/μm		平均 2.8	平均 2	2～3
纤维长度/mm		最长 250	≤38	20～30
最高使用温度/℃		1 260	1 260	1 260

2.3.4 含铬硅酸铝耐火纤维

含铬硅酸铝耐火纤维是含 Cr_2O_3 3%～6%的高纯硅酸铝纤维隔热耐火材料。这类纤维的化学成分为：$Al_2O_3+SiO_2+Cr_2O_3$ 大于 99%，其中 $m(Al_2O_3+Cr_2O_3):n(SiO_2)\approx 1:1$。

制造含铬硅酸铝纤维的基本原理是基于 Cr_2O_3-SiO_2 系玻璃相的性质，Cr_2O_3 抑制玻璃相析晶，并能阻止晶粒长大，Cr_2O_3 还能阻止纤维间的烧结作用，提高纤维的使用温度。

含铬硅酸铝耐火纤维的生产工艺与高纯硅酸铝耐火纤维基本相同。采用工业氧化铝、硅石、三氧化二铬（Cr_2O_3 > 98%）作原料，按一定的比例配料、混合、制成团块、用电炉熔化，喷吹法成纤。

含铬硅酸铝纤维的基本性能为：$Al_2O_3+SiO_2+Cr_2O_3$ 大于 99%（其中 Cr_2O_3 3%～6%），Fe_2O_3 小于 0.3%，K_2O+Na_2O 小于 0.4%，纤维直径 2～6 μm，渣球含量小于 5%，加热线收缩（1 400℃，6 h）2.8%～3.3%，热导率（热面温度 1 000℃，冷面温度 559℃）0.093 W/(m·K)。

含铬硅酸铝耐火纤维的最高使用温度为 1 400℃，长期使用温度为 1 200℃，当在 1 200℃以上使用时，Cr_2O_3 的挥发速度加快，易失去 Cr_2O_3 作用。在 1 375℃加热保温 25 h，完全析晶，平均晶粒尺寸为 0.3 μm，保温 100 h，晶粒长大至 0.5 μm。析出的晶体多数为莫来石，少量方石英。方石英在加热和冷却过程中发生晶型转变，使纤维结构破坏。Cr_2O_3 挥发物对人体有害，因此，含铬纤维已逐渐被其他高温耐火纤维代替。

2.3.5 多晶质耐火纤维

多晶质耐火纤维是人工合成的多晶体纤维状隔热耐火材料。采用特殊工艺（如胶体法），把氧化铝、氧化锆等高级耐火氧化物制成耐火纤维，从微观结构上看，它是由晶粒小于 50 nm 的微晶体组成。它柔软，具有弹性和强度，耐火性能好。

已在工业上应用的多晶质耐火纤维主要有莫来石质纤维、氧化铝纤维、氧化锆纤维等。多晶质耐火纤维的制造方法有两种，即胶体法和先驱体法。胶体法是先将原料制成胶体，经纤维化，再热处理。先驱体法是把原料制成溶液，然后先驱体（一种膨化了的有机纤维）吸收，再进行热处理。控制一定的热处理制度，就可制得多晶纤维。

多晶质耐火纤维已在实验室高温箱式电炉、锻造加热炉、连续轧钢加热炉、陶瓷工业窑炉等高温设备中使用，使用温度 1 200～1 400℃。

1）莫来石质耐火纤维　莫来石质耐火纤维是 Al_2O_3 含量 70%～80%，主晶相为莫来石（$3Al_2O_3\cdot 2SiO_2$）的多晶质纤维状隔热耐火材料。

莫来石质耐火纤维一般都采用胶体法生产，其工艺流程

图见图 8.8-9。把氯化铝（$AlCl_3 \cdot 6H_2O$）、金属铝粉和水，按一定比例配料，并在加热的条件下发生溶铝反应，生产碱式氯化铝溶液（母液）。冷却后将溶液过滤，除去未反应的固体杂质，在过滤液中加入一定量的硅溶胶，加热浓缩到具有适合成纤的黏度，再加入适量的稳定剂（甲醇、乙醇、醋酸等）及增塑剂（有机化合物）混合均匀后即成胶体。为使胶体有良好的成纤性能，应用抽真空等方法进行排气处理，成纤可用喷吹法或甩丝法。用喷吹法进行纤维化时，胶体黏度，喷吹压力和环境条件是影响成纤质量的关键因素。胶体黏度在 4～25 Pa·s 较合适，黏度过高，胶体的流动性能差，纤维粗而短。黏度过低，纤维中渣球含量高。喷吹压力以 0.1～0.4 MPa 为宜，喷吹压力过高或过低都会使粗直径纤维的比例增加。压力过高时，把胶体流股吹成弧形，气流与胶体流股接触不良，流股分散得不好，压力过低时，胶体不易被吹散，并造成流股分散差。当环境温度在 20～50℃时，环境的相对湿度在 20%～50%较合适。胶体流股在被喷吹成纤维状坯体过程中，必须使胶体中的溶剂挥发，以促进胶体固化。如果在成纤过程中，溶剂不能及时挥发，胶体在表面张力的作用下成纤维状胶液。其比表面体积大，溶剂挥发较快，才能凝固形成纤维坯体，纤维坯体应在 100～150℃进行干燥。在热处理过程中，450℃前脱除结构水，450～600℃坯体中的铝盐分解，形成无定型结构的氧化铝和氧化硅，在 900～1 300℃氧化铝、氧化硅反应形成莫来石。一般热处理的最终温度为 1 300～1 350℃，保温 0.5～1 h。

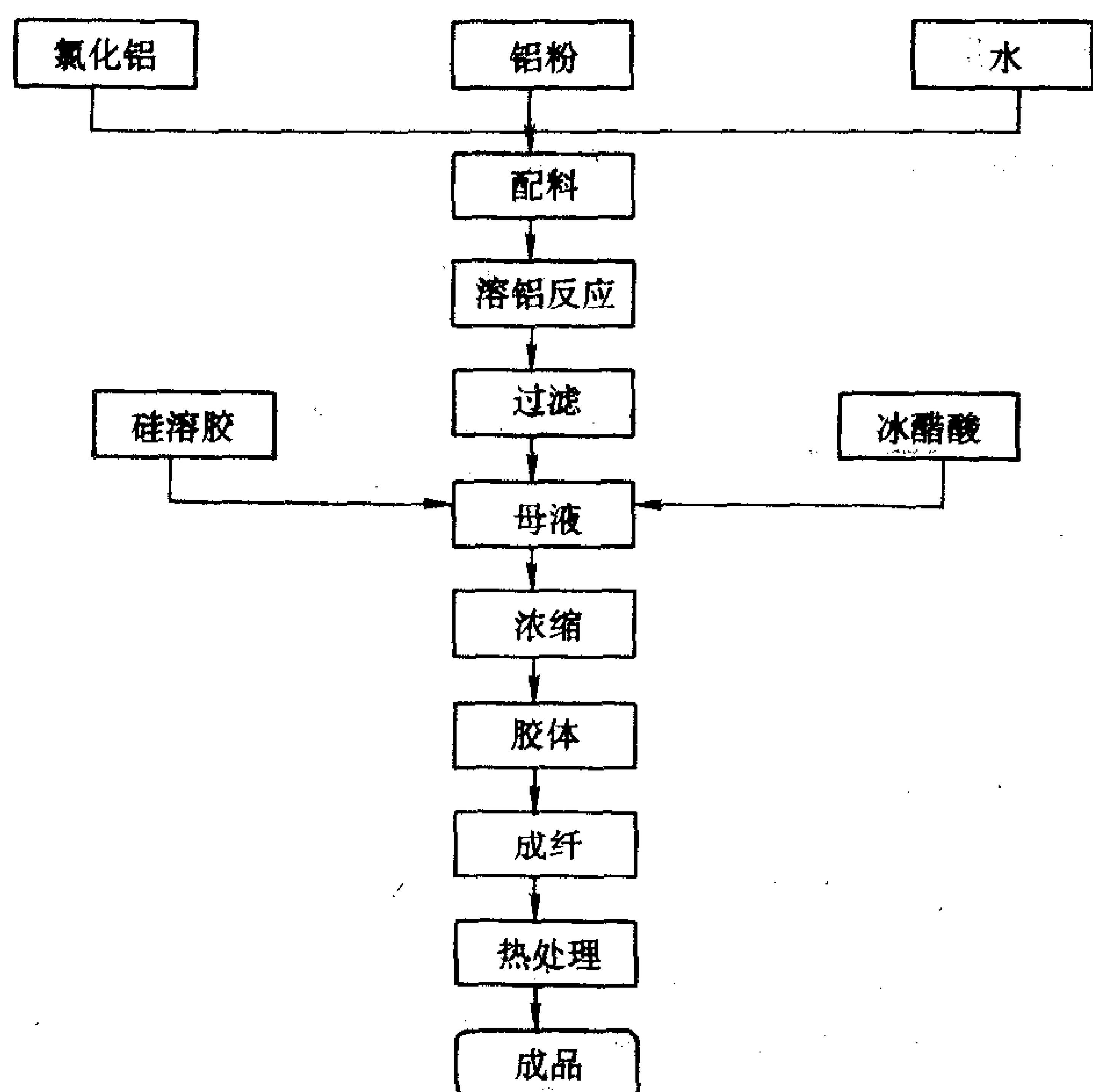


图 8.8-9 莫来石纤维生产工艺图

多晶莫来石质耐火纤维呈白色，外观光滑、柔软、富有弹性，微观结构是由莫来石微晶组成。莫来石是较稳定的化合物，再结晶能力弱，即在加热过程中，莫来石微晶不容易聚集长大，这对保持莫来石纤维的强度是有利的。加热线收缩率也低。

多晶莫来石纤维已较广泛用于箱式电炉、加热炉、均热炉和陶瓷烧成窑等热工设备，最高使用温度 1 500℃，长期使用温度 1 350～1 400℃。

2）氧化铝耐火纤维　氧化铝耐火纤维是以 Al_2O_3 为主要成分的多晶质纤维状隔热耐火材料。其主晶相为 θ-Al_2O_3 和 λ-Al_2O_3 微晶体，在化学成分中约占 5%，它以莫来石（$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$）微晶形态存在，莫来石往往包裹在 Al_2O_3 的表面，又称多晶氧化铝纤维。

多晶氧化铝纤维有三种，即长纤维、短纤维和晶须。作为耐火材料用的，通常是短纤维，其纤维长度在 10～18 mm，纤维直径 3～7 μm。氧化铝纤维的生产采用胶体法，工艺流程见图 8.9-10。工艺过程主要包括胶体制备、纤维化和热处理三个阶段。

① 胶体制备　将氧化铝、金属铝粉、离子交换水按需要的比例称量，投入到反应罐中，加热进行溶铝反应，反应完成后，经过滤出不溶物得到清色母液，加入硅溶胶、冰醋酸和有机添加剂，经加热浓缩至一定黏度，就制成了胶体。

② 纤维化　晶体可采取喷吹、甩丝等方法进行纤维化，当采用喷吹法进行胶体纤维化时，胶体黏度应控制在 2.5～20 Pa·s，喷吹用的压缩空气压力 0.29～0.39 MPa，喷吹温度 60℃以下，环境的相对湿度小于 60%，制得的纤维直径 3～5 μm，纤维长度达到 75～100 mm。当采用离心甩丝法成纤时，胶体通过离心甩丝机的中轴进入甩丝盘，胶体在离心力的作用下，通过甩丝盘壁上的小孔高速离开甩丝盘称为细的胶体流股并继续被空气拉伸成纤维。胶体黏度控制在 5～20 Pa·s，用丝盘线速度为 1 850～2 200 m/min，成纤环境温度为 25～45℃，相对湿度小于 40%，制得的纤维直径 2～7 μm，纤维长度 10～100 mm。

③ 热处理　纤维坯体需要经过干燥、分解、烧成三个阶段才能完成热处理过程。干燥阶段温度在 100℃左右，主要是脱去吸附水，这一过程至 200℃完成。在分解阶段主要脱去化学结合水和冰乙酸，至 550℃铝盐开始分解，至此，纤维坯体的凝胶结构完全被破坏，而形成具有一定强度的多孔无定形氧化铝纤维结构。为使铝盐分解完全，应适当延长这一阶段的保温时间。这一过程约在 700℃完成。在烧成阶段主要是形成稳定的多晶结构。从无定形氧化铝到最终的 θ-Al_2O_3 需经过一系列氧化铝的晶型转变，而且当热处理温度在 1 200℃以上，往往会形成 α-Al_2O_3，在配料加入少量 SiO_2，使 SiO_2 在高温时形成莫来石，包裹在 θ-Al_2O_3 表面，能抑制 θ-Al_2O_3 转化并阻止 α-Al_2O_3 晶粒长大，对提高纤维的高温性能有利。多晶氧化铝纤维的最适宜热处理温度为 1 300℃。最高不超过1 400℃。

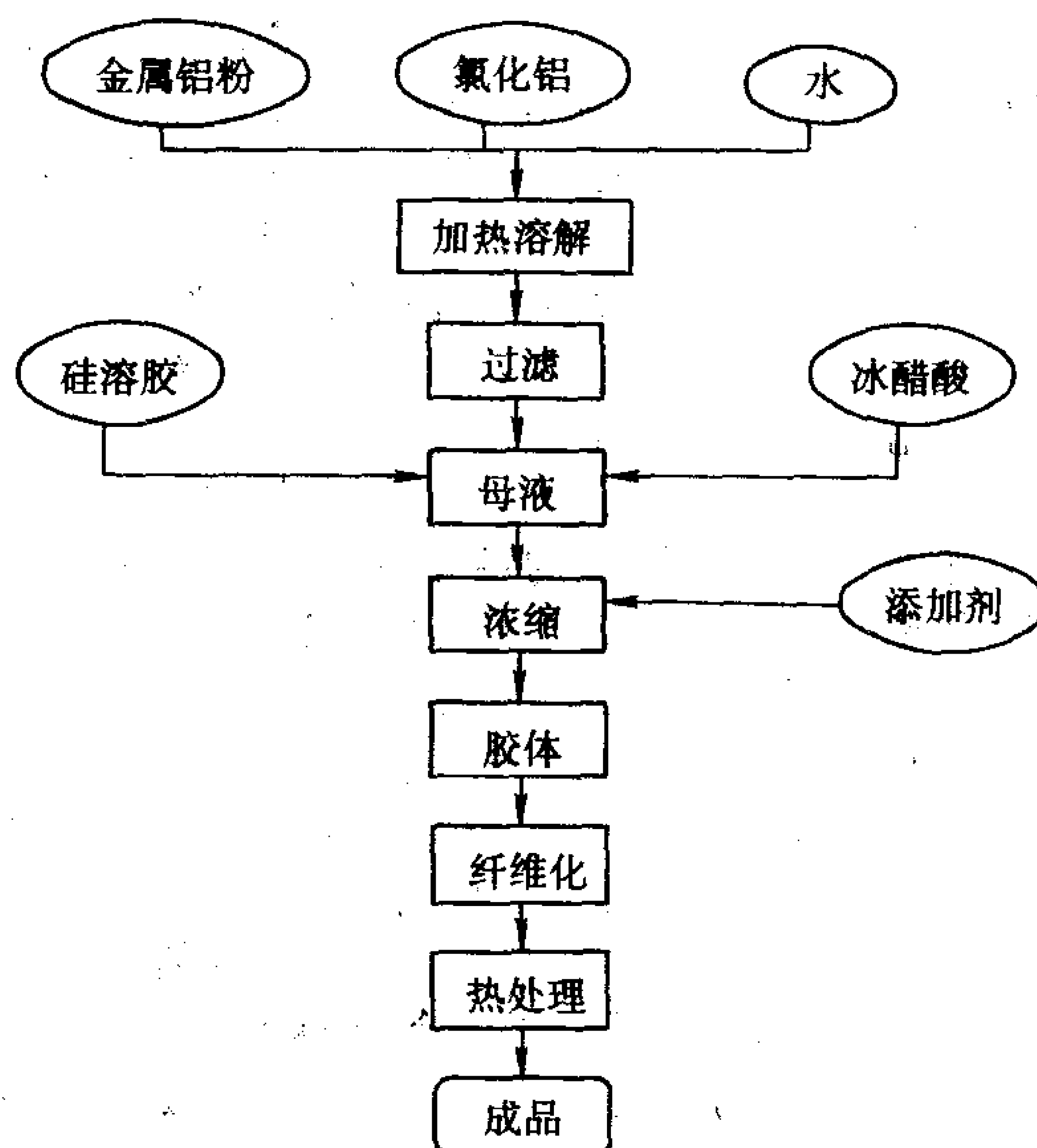


图 8.8-10 多晶氧化铝纤维生产工艺流程

多晶氧化铝耐火纤维的主晶相是 θ-Al_2O_3 和莫来石。θ-Al_2O_3 在加热时会变成 α-Al_2O_3。这些都是稳定相，耐火性能好。θ-Al_2O_3 有较好的抗侵蚀性，在长期高温下体积稳定

性好，因此是较好的保温隔热材料。其性能见表8.8-17。

多晶氧化铝耐火纤维具有优越的耐高温性能，可在1 400℃以上的许多高温窑炉和热工设备上使用。最高使用温度为1 600℃，长期使用温度可达1 500℃。但氧化铝纤维价格较高，推广应用受到限制。把氧化铝纤维和高铝纤维等一起制成的混合纤维制品，发展较快。

表 8.8-17 多晶氧化铝耐火纤维的性能

项目	ICI公司（中国）	L-95（中国）	S-95（中国）
Al_2O_3/%	95~97	94.82	95.08
SiO_2/%	3~5	4.96	4.51
主晶相	θ-Al_2O_3	θ-Al_2O_3 γ-Al_2O_3	θ-Al_2O_3
平均直径/mm	3	2~7	4
纤维长度/mm		10~100	4
渣球含量/%		1.8~2.5	<4
加热线收缩(1 600℃,24 h)/%	<4	3.3	
热导率（1 200℃）/W·(m·K)$^{-1}$	0.239	0.221	
最高使用温度/℃	1 600	1 600	1 600
长期使用温度/℃	1 500	1 450~1 500	1 450~1 500

3）氧化锆耐火纤维　氧化锆耐火纤维主成分为ZrO_2多晶体的隔热耐火材料，又名多晶氧化锆纤维或稳定ZrO_2纤维。因ZrO_2耐火纤维价格昂贵，仅限于实验室批量试制，尚未大规模生产。

氧化锆耐火纤维的生产方法有胶体法和先驱体法。

① 胶体法　在氧氯化锆溶液中加入冰醋酸，使其反应，生成醋酸锆沉淀，经脱水、烘干再制成醋酸锆溶液，然后加入稳定剂（一般用YCl_3），经蒸发、浓缩制成黏度在5~35 Pa·s范围的胶体。这种胶体可以用离心甩丝法和喷吹法成纤得到纤维坯体，坯体在100~110℃干燥，使纤维固化，随后在要求的温度下进行热处理。氧化锆纤维坯体在热处理过程中发生一系列物理化学变化：100~110℃时脱除物理水；200~300℃时脱去化学结合水和有机物挥发；420℃时锆盐开始分解；800~1 000℃时，ZrO_2发生晶型转变；热处理的最终温度为1 500~1 600℃。

② 先驱体法　把黏胶纤维（皂化醋酸纤维、聚酯纤维、聚酰胺纤维等）在一定浓度的稀盐酸或者乙二胺溶液中浸泡，使纤维膨化，用离子交换水洗净膨化了的纤维，再把它浸泡到含有YCl_3稳定剂的氯氧化锆（或醋酸锆、草酸锆）水溶液中，使锆盐浸入有机纤维的分子"间隙"中，用离心或挤压法脱去表面吸附液，将含有锆盐的有机纤维坯体置于特定条件的炉子中进行热处理，使有机物在不燃烧的情况下炭化及挥发，使锆盐分解成ZrO_2，并与稳定剂起作用，使ZrO_2稳定化，这样就得到稳定的多晶ZrO_2纤维。

多晶ZrO_2纤维的耐火性能好（ZrO_2熔点2 590℃），热导率低，化学稳定性好，有较强的抗侵蚀性能，因此是一种优良的高温隔热材料。其性能见表8.8-18。

ZrO_2纤维可以进一步加工成各种耐火纤维制品，用作高温、高效隔热材料，如用作高温电炉的内衬、熔融金属的过滤器、高温催化剂的载体、喷气飞机和导弹的保护材料等。氧化锆耐火纤维的最高使用温度为1 600℃。

表 8.8-18 ZrO_2耐火纤维性能

指标	USZYBF$_2$（美国）	胶体法ZrO_2纤维（中国）
主要成分$ZrO_2+Y_2O_3$	99	98
晶相	ZrO_2（四方+立方）	ZrO_2（四方+立方）
晶粒尺寸/nm	>100	>100
纤维直径/μm	3~5	<8
纤维长度/mm	25~300	约10
加热线收缩/%	1（1 650℃，h）	1.56（1 600，6 h）
热导率/W·(m·K)$^{-1}$		0.173（热面1 300℃，平均912℃）

2.3.6 混合耐火纤维制品

混合耐火纤维制品是以晶质与非晶质硅酸铝纤维为原料，制成的耐火纤维制品。氧化铝纤维、莫来石纤维价格昂贵，而采用混合纤维的成本可成倍降低。可用于1 200~1 400℃高温炉衬。混合纤维制品在使用过程中氧化铝纤维发生收缩，但对内衬结构的总体几何形状不致发生严重影响，一般在1 000℃以上硅酸铝纤维产生析晶现象，析出莫来石和游离二氧化硅。游离二氧化硅与氧化铝发生反应产生纤维间的莫来石结合，使纤维内衬保持整体结构强度，抑制了纤维在高温下的收缩。

硅酸铝纤维系非晶质纤维和结晶质氧化铝纤维混合后的特性见表8.8-19。

表 8.8-19 氧化铝纤维-硅酸铝纤维混合材料特性

品种	体积密度/g·cm^{-3}	灼减/%	Al_2O_3/%	SiO_2/%	加热线变化（1 500℃，8 h）/%	氧化铝纤维含量/%
板	0.153	4.51	71.0	28.7	1.41	41
毯	0.108	0.623	67.0	32.7	4.83	28

3 耐火纤维制品

耐火纤维制品是以耐火纤维为原料，经加工制成的各种毡、毯、绳、带、纸等高温隔热材料。用熔融法和胶体法等制成的耐火纤维称为原棉。原棉可以用类似纺织和造纸等制造工艺加工成各种耐火纤维制品。

耐火纤维制品可用作：①窑炉内衬材料；②高温气冷原子反应堆内衬材料；③各种隔热材料；④高温密封材料；⑤高温充填或衬垫材料；⑥吸声材料；⑦高温过滤材料；⑧催化剂载体等。气流速度高、受炉料或炉尘严重摩擦、接触熔融金属或炉渣等场合，一般不宜使用耐火纤维制品。

耐火纤维制品主要有以下几种。

1）毯和毡　采用干法加工工艺，不加或加微量黏结剂制成的制品称为耐火纤维毯。采用针刺工艺（一种通过带有倒钩的针在纤维表面上下勾刺的方法），可提高耐火纤维毯的拉伸强度和抗气流冲刷性。采用湿法加工工艺，加入羧甲基纤维素或乳胶等有机黏结剂制成制品称为耐火纤维毡。根据使用要求，有的还加入硫酸盐或磷酸盐等无机黏结剂。

2）湿毡　将毡或毯浸渍氧化铝或氧化硅胶体溶液等，封装在塑料袋内保持湿润。通常用在难以施工的形状复杂部

位，干燥后表面硬化有良好的抗气流冲刷性能。

3）纸　通常加入少量有机纤维和黏结剂，用一般造纸方法制造的制品，在常温下有足够的强度和挠性。

4）绳和带　在耐火纤维中加入 15% ~ 20% 有机纤维，纺成线，再制成绳和带。根据用途可加入镍铬丝或不锈钢丝，以增强强度。

5）异型制品。在耐火纤维中加入结合剂，采用真空吸滤成型或机压成型，按照使用要求制成各种异型制品。

耐火纤维制品同其他耐火材料相比，最大的优点是质量轻（只有轻质耐火材料的 1/10 ~ 1/5），热导率和热容量低（约为轻质砖的 1/3），抗热振性和抗机械震动性能优良，是一种新型优质高温隔热材料，为工业炉节能和轻型化提供了优良的材料。用它作间歇式工业炉内衬材料，一般可节能 20% ~ 30%，并可显著提高生产效率。耐火纤维制品的应用，大大简化了炉体基础和钢结构的设计，炉衬厚度可减薄 1/2，钢材节省 50%。

3.1　硅酸铝耐火纤维毯

硅酸铝耐火纤维毯是以硅酸铝耐火纤维为原料，采用干法针刺工艺制成的耐火纤维制品。用干法连续甩丝成纤，针刺制毯，是当代先进的生产工艺。耐火纤维毯为不仅柔软富有弹性、抗拉强度高，而且具有优良的加工性能和施工性能，已成为耐火纤维二次制品的主导产品。甩丝法生产效率高，纤维长。纤维经过针刺抗拉强度高，干法生产可节约大量水资源，但制造工艺比较复杂。干法成毯（甩丝法）工艺流程图见图 8.8-11，硅酸铝耐火纤维针刺毯的主要性能见表 8.8-20。

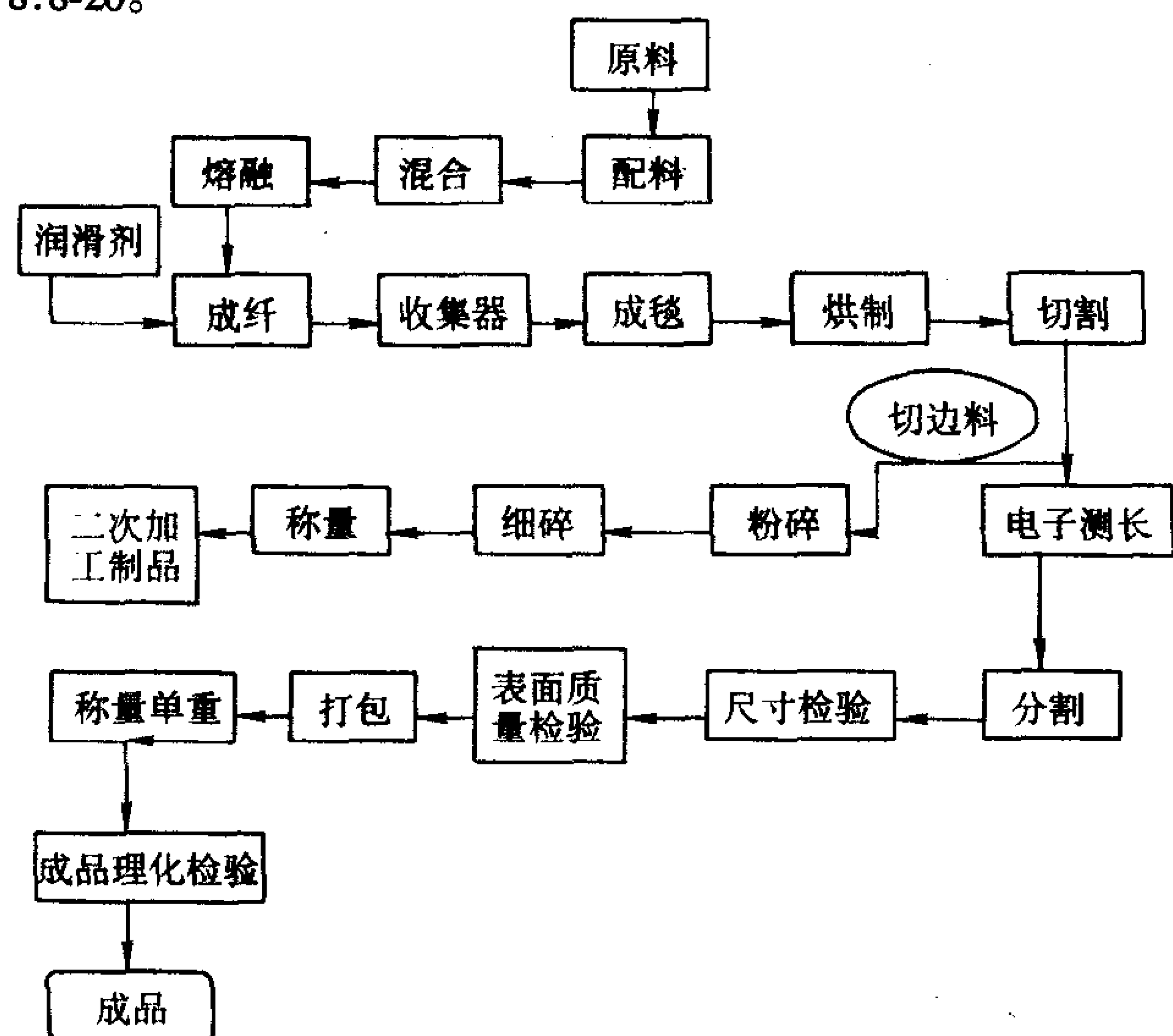


图 8.8-11　干法成毯（甩丝法）工艺流程图

表 8.8-20　硅酸铝耐火纤维针刺毯主要性能理化指标

项目	低温型 LT	标准型 RT	高纯型 HP	高温型 HT
颜色	白色	白色	白色	白色
纤维直径/μm	2 ~ 4	2 ~ 4	2 ~ 4	2 ~ 4
抗拉强度/kPa	55.2 ~ 69	69 ~ 96.6	62.1 ~ 69	55.2 ~ 69
加热线变化（保温 24 h）/%	≤5.0（1 093℃）	≤3.5（1 232℃）	≤3.5（1 230℃）	≤3.5（1 399℃）
热导率[①] / W·(m·K)$^{-1}$	0.084（316℃）	0.130（538℃）	0.159（760℃）	0.187（871℃）
最高工作温度/℃	980	7 200	1 200	1 370
Al_2O_3/%	40 ~ 44	46 ~ 48	47 ~ 49	52 ~ 55
Fe_2O_3/%	0.7 ~ 1.5	0.7 ~ 1.2	0.1 ~ 0.2	0.1 ~ 0.2

① 体积密度为 128 kg/m³ 的热导率。

硅酸铝耐火纤维毯是主要用来代替传统的重质、轻质耐火材料作高温工业炉内衬或包覆高温管道绝热等，一般可将炉壁厚度减少到原来的 1/2，炉壁质量可减少到原来的 1/10 ~ 1/5。不需要烘炉，可采用预制方法筑炉，缩短了筑炉时间，节能效果好。

3.2　硅酸铝耐火纤维毡

硅酸铝耐火纤维毡以硅酸铝耐火纤维为原料，加入结合剂，经加压成型的隔热耐火纤维制品。根据使用结合剂的品种和生产工艺不同，耐火纤维毡可分为耐火纤维湿法毡（真空成型毡）、耐火纤维干法毡和耐火纤维湿毡。

耐火纤维湿法毡采用有机结合剂与纤维配制成一定浓度的棉浆，经真空吸滤成型和干燥等工序制成定尺板状纤维毡。湿法纤维毡具有良好的强度和弹性，但不能弯折。制品在使用过程中，随着温度升高，有机结合剂被逐渐烧除，此后依靠制品中纤维相互交织保持原有形状。纤维毡表面不宜承载，并且抗风蚀能力差。表 8.8-21 为硅酸铝耐火纤维毡理化性能。

耐火纤维干法毡以含热固性有机结合剂的纤维为原料，经集棉、预压、热压固化定型及后处理（纵、横剪切）等工序制成，这种热固性有机结合剂，除保持制品结构和形状的定型外，还可使制品具有优良强度、韧性和加工性能。与耐火纤维湿法毡相比较，其密度轻、抗拉强度高。

耐火纤维湿毡是将湿法纤维毡用无机结合剂浸渍处理后，并以湿态提供给用户的耐火纤维制品。湿毡具有优良的抗风蚀性能和高温结合强度。湿毡应装入塑料袋中保存、备用。可根据需要剪成或切割成各种不同形状使用。由于它有柔软的成型性，对于炉衬拐角处以及各种复杂的炉型，都能使用。其工艺流程见图 8.8-12，理化性能见表 8.8-22。

表 8.8-21　硅酸铝耐火纤维毡理化性能

名称	理化性能									长期使用温度/℃
	$Al_2O_3+SiO_2$ 含量/%	Al_2O_3 含量/%	Fe_2O_3 含量/%	K_2O+Na_2O 含量/%	纤维长度/mm	纤维直径/μm	加热线收缩/%	体积密度 /kg·cm^{-3}	热导率 /W·(m·K)$^{-1}$	
普通硅酸铝纤维毡	97	≥45	≤1.1	≤0.4	20 ~ 60	3 ~ 8	≤3（1 150℃，6 h）	220	≤0.14 900℃	950 ~ 100
高铝硅酸铝纤维毡	99	≥52	≤0.12	≤0.1	20 ~ 40	2 ~ 5	≤4.5（1 300℃，6 h）	220	≤0.22 900℃	1 050 ~ 1 100
高纯纤维毡	98.5	≥58	≤0.3	≤0.2	20 ~ 630	2 ~ 5	≤4.5（1 350℃，6 h）	300	≤0.18 1 200℃	1 200

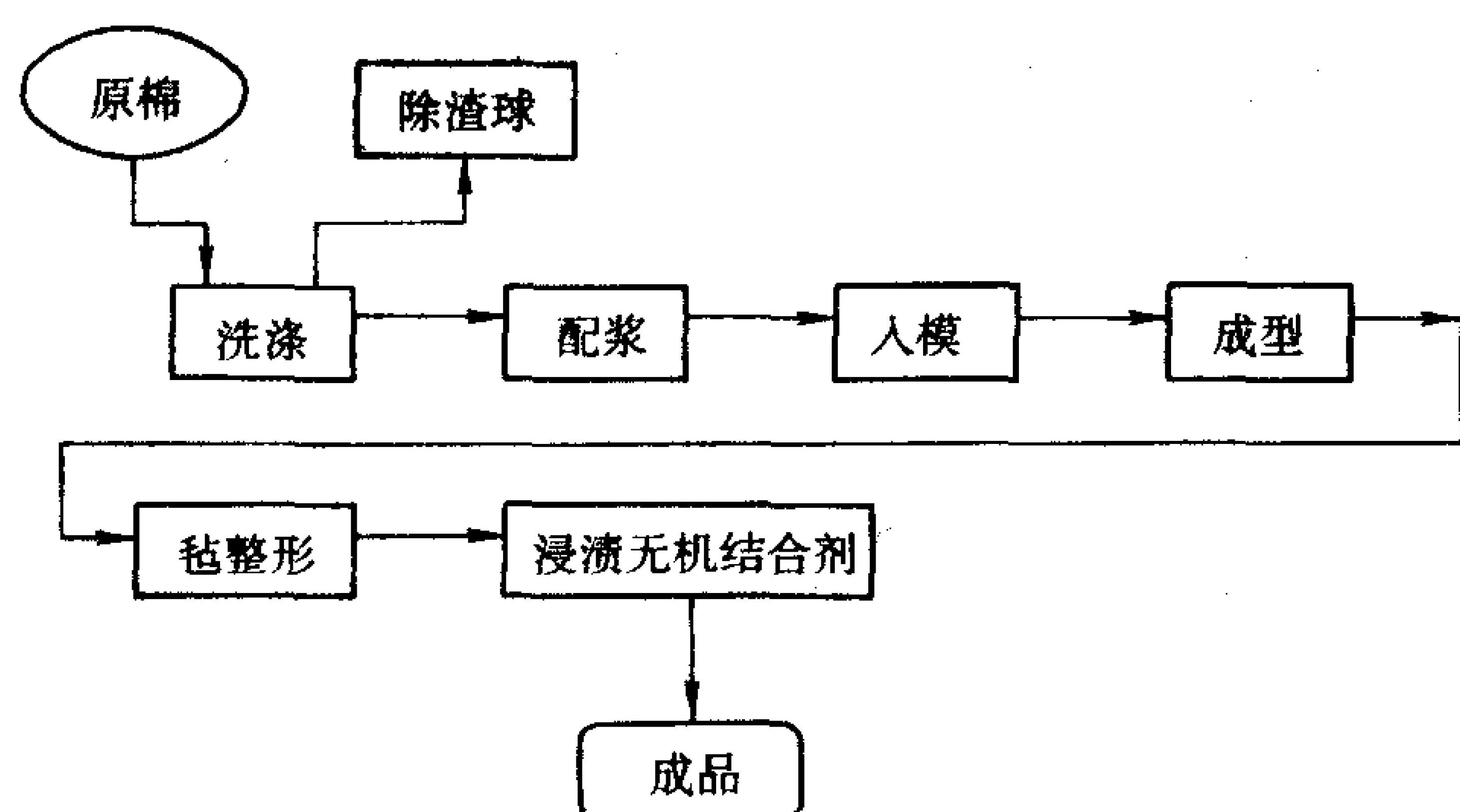


图 8.8-12 耐火纤维湿毡工艺流程图

表 8.8-22 硅酸铝耐火纤维湿毡理化性能

项目		指标
最高使用温度/℃		1 200
体积密度/g·cm^{-3}		0.38（100℃干燥后）
抗弯强度/Pa		173 518（100℃干燥后）
熔点/℃		1 760
加热线变化/%		0.0（800℃，24 h） 1.0（900℃，24 h） 2.0（1 000℃，24 h）
热导率/W·(m·K)$^{-1}$		0.105（300℃） 0.128（400℃） 0.151（500℃）
化学成分/%	Al_2O_3	37.6
	SiO_2	59.8
	Na_2O	0.5

3.3 耐火纤维板

耐火纤维板是以耐火纤维为原料，以无机结合剂为主体结合剂，采用真空成型工艺经干燥和机加工精制而成的板状耐火纤维制品。耐火纤维板是一种不仅保持了纤维状高温隔热材料的优良特征，并且具有优良力学性能和精确几何尺寸的刚性产品。耐火纤维板可应用于同时要求坚韧、自承重及隔热的领域。一般用于构筑高温工业窑炉及高温管道的壁衬热面，其优良的抗风蚀性能和抗机械冲击性能，使之适用于作有气流冲蚀部位的壁衬材料。耐火纤维板的性能见表8.8-23。

表 8.8-23 耐火纤维板的主要理化性能

体积密度/g·cm^{-3}	热导率/W·(m·K)$^{-1}$	加热线变化/%
0.20～0.60	0.116～0.098（600℃）	2.0～5.3（1 230℃，6 h）

3.4 耐火纤维纸

耐火纤维纸是以渣球含量极低的造纸用耐火纤维为原料，经打浆、除渣、配浆、长网成型、真空脱水、干燥、剪切、打卷等工序制成的质地优良的隔热耐火纤维制品。耐火纤维纸具有低热导率、低热容量、抗热振，优良的柔韧性，抗撕裂，不含石棉，抗腐蚀，优良的电绝缘和隔音性能，优良的机械加工性能，质地坚韧等。广泛用作高温隔热、密封、衬垫、电绝缘、吸音及过滤等方面的功能材料。

根据使用温度耐火纤维纸分为 1 260℃型和 1 400℃型两类；根据使用功能分为“B”型、“HB”型及“H”型。

“B”型耐火纤维纸以标准型或高铝型散状喷纤维作原料，经打浆、除渣、配浆后，由长网机制成质地柔软、富有弹性的轻质纤维纸。“B”型耐火纤维纸具有低热导率和优良的使用强度。由于结构均匀，使其具有各向相同的热导率和光洁的表面。“B”型耐火纤维纸主要用作高温绝热材料。

“HB”型耐火纤维纸所用纤维原料和生产工艺与“B”型耐火纤维纸相同，但所用的结合剂和添加剂的种类和加入量不同，“HB”型耐火纤维纸特别加入了阻燃剂和烟气抑制剂，即使在低温下使用也不会产生有机物燃烧和烟气。“HB”型耐火纤维纸质地均匀，表面挺括，但其柔软性、弹性及抗张强度等指标均稍低于“B”型耐火纤维纸，它通常作为隔离、绝热材料。

“H”型耐火纤维纸是刚性最大的纤维纸，它是由标准型耐火纤维、惰性填料、无机结合剂及其他添加剂等原料配制的棉浆，经长网机制成的刚性纤维纸。其优良的性能使“H”型耐火纤维纸成为取代石棉纸板的理想产品。“H”型耐火纤维纸易于加工、富有柔韧性，并且有优良的高温耐压强度，它是一种理想的密封、垫衬材料。

国产硅酸铝耐火纤维纸的规格及理化指标见表 8.8-24、表 8.8-25。

表 8.8-24 国产硅酸铝耐火纤维纸的规格

宽度/mm	厚度/mm	卷筒长/m
300，600	0.5，1.0，2.0	任意

表 8.8-25 国产硅酸铝纤维纸的理化性能

项目	指标
长期使用温度/℃	1 000
面密度/g·cm^{-2}	200～700
密度/g·cm^{-3}	0.35～0.44
加热线变化/%	<4
抗张强度（15 mm×200 mm）/Pa	纵向 2 085～2 597 横向 1 116～1 778
热导率/W·(m·K)$^{-1}$	700℃ 0.095 900℃ 0.108 1000℃ 0.135

3.5 耐火纤维绳

耐火纤维绳以耐火纤维为原料编织成的绳状耐火纤维制品。按照使用条件不同可采用两种方法编织成绳；一种方法是采用硅酸铝纤维毡（毯）条为芯材，外用无机纤维捻入不锈钢丝或镍铬铁及耐热耐蚀合金钢丝，用编织机编织而成，从而使制品有一定的抗拉强度；另一种方法是用硅酸铝质纤维加入 15%～20%有机纤维，直接纺成纤维丝，再编制成耐火纤维绳，它是不能支撑荷重的（未补强的）轻质绳，其物理性能见表8.8-26。

表 8.8-26 国产硅酸铝耐火纤维绳的物理特性

含水率/%	高温烧失率/%	密度/g·cm^{-3}
≤3	600℃时≤10，800℃时≤15	0.6～1.0

耐火纤维绳主要用作高温密封材料，广泛用来代替石

棉，以防止环境污染，在高炉热风炉阀上广泛应用。还可用耐火纤维绳编制成网、布等不同规格制品，作高温过滤材料、电绝缘材料、高温防热覆盖物、防火帘幕及炉内隔热层。

3.6 耐火纤维制品的施工技术

耐火纤维制品按炉型结构、工艺操作条件和状况的不同，施工方法也各异，主要有以下七种方法。

1）贴面法　使用黏结剂或金属铆固件，将纤维毡、毯、板或纤维预制组件镶贴在耐火砖、轻质砖或耐火浇注料等内衬上。由于炉子内部的绝热作用，使炉体蓄热和散热均降低，特别是在炉温波动大间歇式加热炉上使用更适用，拆修时也较为方便，且投资少，施工快，易维护，节能明显。纤维制品贴面规格厚度为25 mm、50 mm、75 mm、100 mm，使用最多的是50 mm。

2）复合法　板、毯多层叠铺时，因气流冲击容易导致层离。20世纪80年代以来，采取在层铺的毯（毡）上面铺上真空成型的高温纤维板形成了层铺-板毡复合炉衬结构。这种新型结构提高了层铺衬的使用温度，从而提高了使用价值。这种结构采用的固定件为Al_2O_3含量不小于94%的刚玉质和Si_3N_4含量不小于95%的氮化硅质材料。

3）叠加法　将耐火材料切割或折叠成条形或块状，使其厚度方向一端靠炉墙，将毯子的宽面同炉衬厚度方向一致，而另一端暴露于炉内。这样叠砌的纤维毯可用耐热钢制的杆穿入毯中，并将其固定在炉壳上。这种方法的特点是螺栓温度可低于炉温，由于纤维与炉壁垂直，纤维不致受到损伤而大面积剥落。另外，由于受叠层压缩，一般纤维折叠毯要压缩25%，体积密度高，可提高使用温度50～80℃，抗气流冲刷也增强。

4）预制模块组合法　模块有很多形式，采用积木式施工。这种结构为提高使用寿命，要将纤维衬表面涂上一层涂料其目的是减少耐火纤维高温加热时的收缩；提高抗化学侵蚀性能；提高气流冲刷及耐腐性能。

5）喷射法　将纤维原棉与无机结合剂混合以后，加适量水。在现场用特殊喷涂装置将耐火纤维喷涂料喷射到要施工的炉壁上，形成无接缝的整体炉衬，这种炉衬螺栓埋在当中，不易剥落，施工方便。

6）涂抹法　将耐火纤维散棉与无机结合剂混合搅拌，形成浆状涂料，施工时用刷子涂抹在施工体上，干燥后便形成收缩低、强度大、耐热冲击性能良好的纤维层。一般干燥后纤维的含量达到45%左右。涂层厚度1～2 mm，施工温度保持在5～25℃。

7）浇注法　在板、毯、预制块等耐火纤维难于施工的部位，可采用耐火纤维浇注料进行现场施工。

编写：王周福（武汉科技大学）

第 9 章 建材工业用耐火材料

近年来各个工业领域的高温技术得到了高速的发展，建材工业的窑炉技术也不例外，向着效率更高、能耗更低、寿命更长、对所生产的产品污染更少的方向不断进步，使得建材产品的质量不断提升、成本不断下降。窑炉技术的不断进步必须有多品种的优质耐火材料作为条件保证，要求耐火材料能耐更高的温度、更强烈的化学侵蚀、更为严酷的物理及机械破坏。新的高温技术只有配套应用多品种的优质耐火材料，窑炉的高效、节能、长寿、低污染的优越性才能得以实现，窑炉高温新技术才能有实际的应用价值。

20 世纪 80 年代以来，我国建材工业引进、开发和推广了多种窑炉新技术如新型干法水泥窑、浮法玻璃窑、节能型陶瓷窑等，这些窑炉需用的耐火材料品种多、技术要求高。新型干法水泥窑需用八类二十多个品种、大型浮法玻璃窑需用十四类三十多个种、节能形陶瓷窑需用窑车及窑体十多类二十多个品种的优质耐火材料。不但用于窑炉不同部位的耐火材料要满足耐高温、耐急冷急热、各种机械应力、隔热保温等各种使用条件的要求，而且要求不同类别及品种的耐火材料科学地、合理地配套应用于窑炉的各个部位。因此耐火材料对于现代高温工业已不仅是消耗性的材料，而是成为实现高温新技术所必须的功能型材料。随着窑炉高温技术的发展耐火材料实现了从消耗型向着功能型的转变，在这个转变中建材耐火材料在类别、品种、质量、数量、生产技术和应用技术等方面都得到了很大的发展。

1 建材工业用耐火材料的作业性质

建材工业窑炉有其特殊的使用条件，对耐火材料也就有一些特殊的要求，要求用于某特定窑炉、特定部位的耐火制品需具备某些特殊性质，以保证满足作业的需要。

1.1 耐侵蚀性能

水泥窑及玻璃窑都有碱性侵蚀的作业条件，要求耐火材料需具备一定的耐碱侵蚀性能。水泥窑及玻璃窑的碱侵蚀条件不相同，对耐火材料的要求及试验条件也不相同。

1.1.1 新型干法水泥窑预热系统用耐火材料的耐碱性

水泥熟料煅烧过程中，原料和燃料中含有的具有挥发凝聚性质的微量组分，在气相和凝聚相内均能存在，主要是 K、Na、S 和 Cl 的化合物。由于新型干法窑充分利用余热，用烟气的余热预热进入预热器的水泥生料，碱的硫酸盐和氯化物挥发、凝聚反复循环，使得这些组分在窑内富集，窑气中这些组分的含量也大为增加。表 8.9-1 列出了挥发性组分的挥发率。

在预热系统包括预热器、分解炉、上升烟道、三次风管、下料斜坡、窑筒后部甚至窑门罩及冷却机热端所用的黏土砖和高铝砖受到来自窑料和窑气的碱、硫、氯的侵蚀渗入到砖内形成新矿物，如霞石等，并伴随较大的体积效应，使得耐火制品疏松、开裂、剥落。

因此用于上述部位的耐火材料应具备一定的耐碱性要求，如水泥窑用耐碱砖、耐碱耐火浇注料的产品标准中都列有耐碱性相应技术指标。

水泥窑用耐火材料的耐碱性试验方法有两种：定形耐火制品按 JC/T 496《水泥窑用耐碱砖》建材行业标准中的规定进行测定；不定形耐火材料按 LC/T 808《硅铝质耐火浇注料耐碱性试验方法》的规定进行测定。两种耐碱性的测试方法均为静态坩埚法侵蚀试验，侵蚀介质都采用无水碳酸钾，试验温度都是 1 100℃。但是两种方法所要求的试样尺寸不同，判定耐碱性的方法有别：定形耐火制品的试样尺寸为 50 m/m 的立方体，中间钻取直径为 25 m/m，深为 30 m/m 圆柱形孔。孔中放置无水碳酸钾，试验结果按照侵蚀深度在 3.0 m/m 以内为合格，深度超过 3.0 m/m 或者出现裂纹者为不合格；不定形材料的试样尺寸为 70.7 m/m 边长的立方体，振动成型时在成型面中央预留直径为 25 m/m、深 35 m/m 的圆柱孔，试验结果按出现裂纹的严重程度分为四级（一级无可见裂纹、二级裂纹宽度不大于 1.0 m/m、三级裂纹宽度 1～2m/m、四级裂纹宽度 >2.0 m/m），通常要求材料的耐碱性不得高于二级。

表 8.9-1 挥发性组分的挥发率举例

成分	喂料中含量/%	燃料中含量/%	挥发率/%	
			E_1	E_2
K_2O	0.820		0.67	0.90
Na_2O	0.160		0.53	0.80
SO_3	0.710	2.200	0.55	0.90
Cl^-	0.007	0.010	0.99	0.99
烧失量	34.200	99.980		

注：1. E_1 为一次挥发率，进入窑系统的生料和燃料在高温带内通过“一次挥发”使得所含的 Na、K、S、Cl 等组分有部分变为气相。

2. E_2 为二次挥发率，通过“一次挥发”变为气相的挥发性组分，随着窑气向低温带内逸散进入低温带后，其中一部分凝聚在窑料中重又返回高温带内发生“二次挥发”，从而组成窑系统内的挥发凝聚循环。

1.1.2 玻璃熔窑用耐火材料抗玻璃液侵蚀性

建筑玻璃（平板玻璃）和瓶罐玻璃大都属钠钙硅酸盐玻璃，以 SiO_2、CaO 和 Na_2O 为主要成分，化学组成大致为 SiO_2 70%、CaO 10%、Na_2O 15%，器皿玻璃按照不同的用途虽然有硼硅酸盐玻璃和铝酸盐玻璃，但其化学组分中 Na_2O 的含量也大都在 15%以上。因此玻璃熔液呈明显的碱性，玻璃熔窑火焰空间也会存在大量的碱性飞灰及碱性挥发组分，用于玻璃熔窑的耐火材料尤其是用于熔池及熔池上部结构的材料要经受玻璃液及碱性飞灰的高温化学侵蚀，为保证熔窑的使用安全及一定的寿命，要求耐火材料要具备较高的抗玻璃液的侵蚀性能。

耐火制品抗玻璃液侵蚀的性能对于熔铸锆刚玉及熔铸氧化铝耐火制品是重要的技术指标之一。以熔铸锆刚玉砖为例，要求 AZS33[#]-Y（氧化法）三相界面静态下抗普通钠钙玻璃侵蚀速度（1 500℃）不高于 1.60 mm/24 h、AZS36[#]-Y 不高于 1.50 mm/24 h、AZS41[#]-Y 不高于 1.30 mm/24 h。耐火制品抗玻璃液侵蚀性能的测试按国家标准 GB/T 10204《玻璃窑用耐火材料静态下抗玻璃液侵蚀试验方法》的规定进行。试验采用铂坩埚内装入 70 g 的纳钙玻璃碎粒，将在耐火制品上切（钻）取的标准试样（长方体或圆柱体）垂直置于坩埚中心，试样底面与坩埚底面留有一定的距离。试样的安装见图 8.9-1，经侵蚀后的试样及测量见图 8.9-2。

1.2 玻璃窑用耐火材料气泡析出率

玻璃制品的质量缺陷之一是含有气泡，虽然玻璃中产生气泡的原因很多，但是耐火材料在使用过程中将气泡排入到玻璃液中形成夹杂气泡是降低玻璃质量造成废品的主要原因之一。熔铸耐火材料在生产制造过程中不可避免地要混入石墨电极的

废屑（碳），尽管采用氧化法工艺将碳氧化排出，但是总有微量的残余碳存在于熔铸耐火材料中；当在高温使用中残余碳等物质被氧化挥发形成了玻璃液中的气泡。为了保证玻璃制品的质量，熔铸耐火材料的气泡析出倾向必须加以限制，气泡析出率就成为熔铸耐火材料的重要作业性能指标之一。

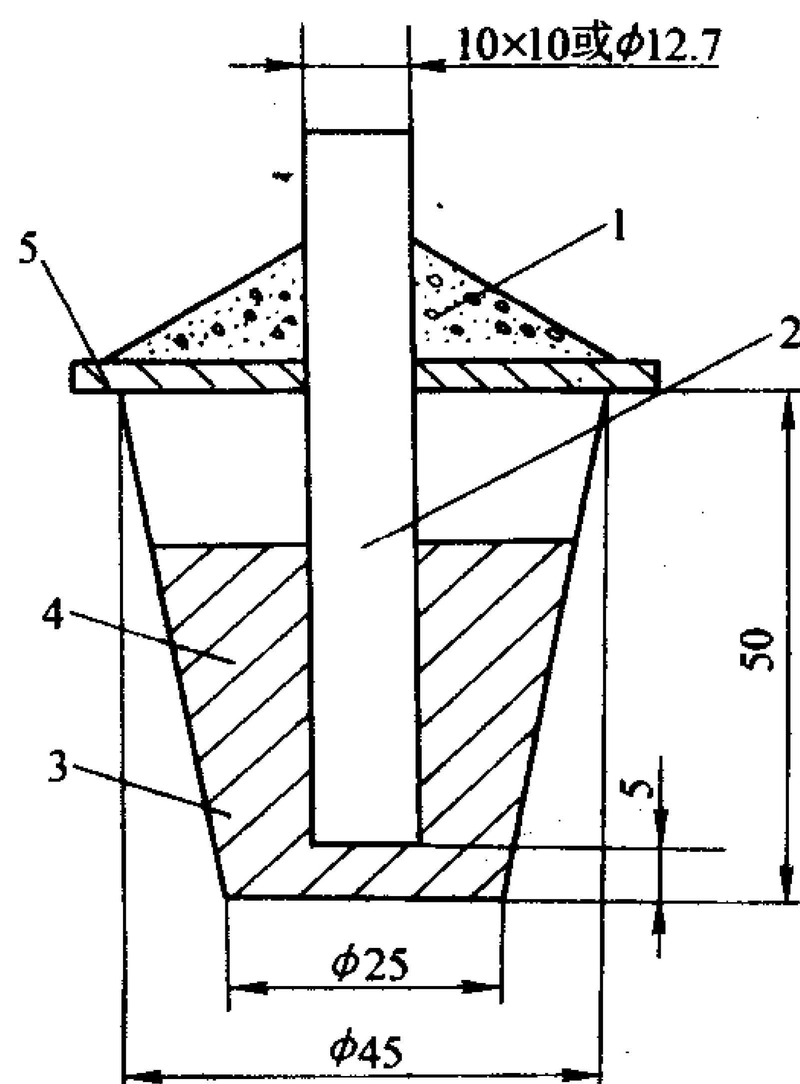


图 8.9-1　铂坩埚和试样

1—锆英石水泥；2—试样；3—铂坩埚；
4—70 g 玻璃；5—耐火垫片

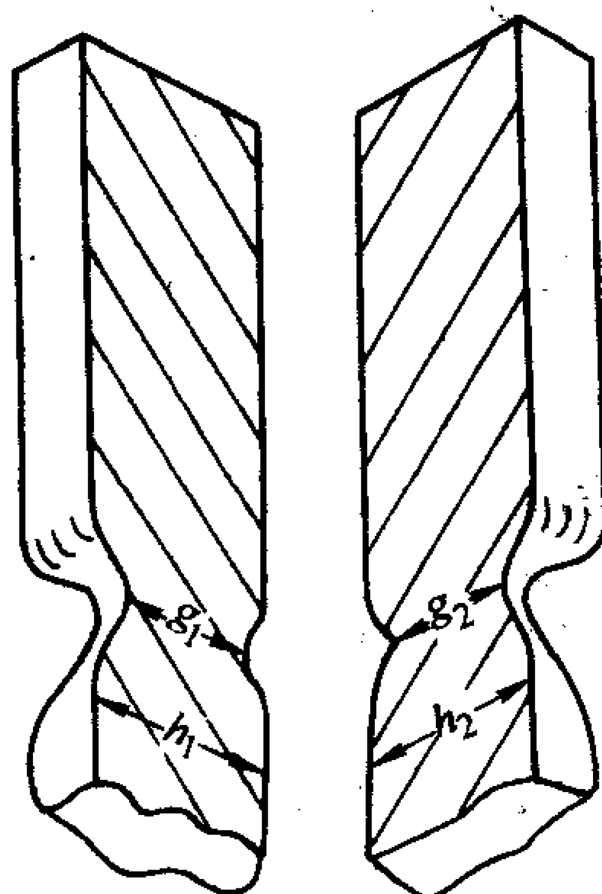


图 8.9-2　试验后切开的试样和测量位置

测量位置：g—玻璃界面处（俗称三相界面处）
h—液面线下二分之一处

气泡析出率的测试方法按建材行业标准 JC/T 639《玻璃熔窑用耐火材料气泡析出率试验方法》的规定。将被测材料切取成 50 mm × 50 mm × 50 mm 的试样，将 ϕ20 mm × 10 mm 或直径为18 mm的球形玻璃样品置于试样上，在电炉中加热至1 300℃（或技术指标所要求的温度）保温 10 h，此时玻璃样品已熔融平摊于被测耐火材料的试样上，冷却至室温后在测量显微镜下，采用直线法测量玻璃中气泡投影的总和，计算出气泡占耐火材料发泡面积的百分数。试样在显微镜下观察示意见图 8.9-3。

通过气泡析出率的检测可以间接了解熔铸耐火材料中残余碳的多少，从而判断生产制造过程中氧化的完善程度。

1.3　熔铸耐火制品玻璃相渗出温度

熔铸锆刚玉砖在配料中以加入锆英砂的方式作为引入 ZrO_2 的主要来源，因此不可避免的引入了相当数量的 SiO_2，并由于此生产工艺的需要加入一定数量的纯碱（Na_2CO_3）作为助熔剂以及原料中带入的其他杂质如 Fe_2O_3、TiO_2 等，所以在熔铸锆刚玉砖中除了主晶相刚玉和斜锆石外还有大约 13% ~ 25% 的玻璃相。在升温过程中存在于主晶相间的玻璃相随着温度的升高而逐渐软化、黏度减小，升到一定的高温时黏度很小的玻璃相会由于表面张力的作用开始析出砖面形成玻璃液滴，此时的温度称为玻璃相开始渗出温度。当温度继续升高玻璃相的渗出量逐渐增加，玻璃相大量渗出时的温度称为玻璃相大量渗出温度。

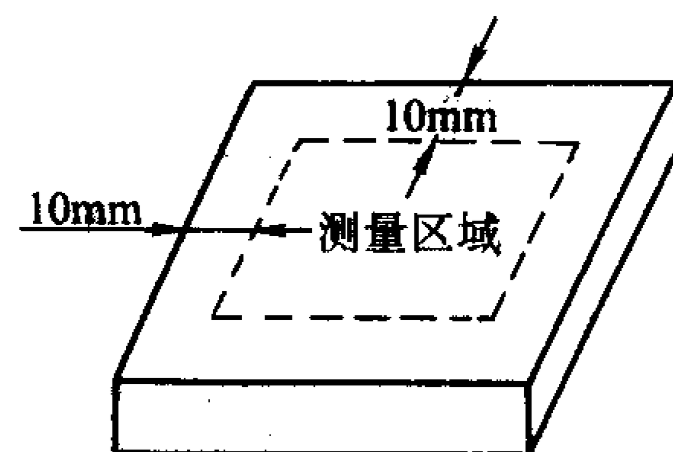


图 8.9-3　气泡析出示意图

玻璃相是熔铸锆刚玉耐火制品中的薄弱之处，在玻璃窑使用中渗出的玻璃相会很快熔入玻璃液中，高温的玻璃液会沿着留下的孔隙侵入，形成对主晶相的侵蚀通道。熔铸耐火材料玻璃相渗出温度越低抗侵蚀能力就越差，使用寿命也就越短，因此玻璃相渗出温度是熔铸耐火材料的重要技术指标之一，例如熔铸锆刚玉耐火制品的产品行业标准 JC/T 493 中规定氧化法生产的产品玻璃相开始渗出温度不得低于1 400℃。

玻璃相渗出温度的测试按国家标准 GB 10203《玻璃熔窑用耐火材料中玻璃相渗出温度试验方法》的规定进行。该标准要求采用高温显微镜（最高使用温度不低于 1 600℃，放大倍数不低于 20 倍），并按 7 ~ 10℃/min 的速率升温进行试验，在达到开始有玻璃液滴和玻璃液滴大量出现时拍摄照片并记录温度（见图 8.9-4）。

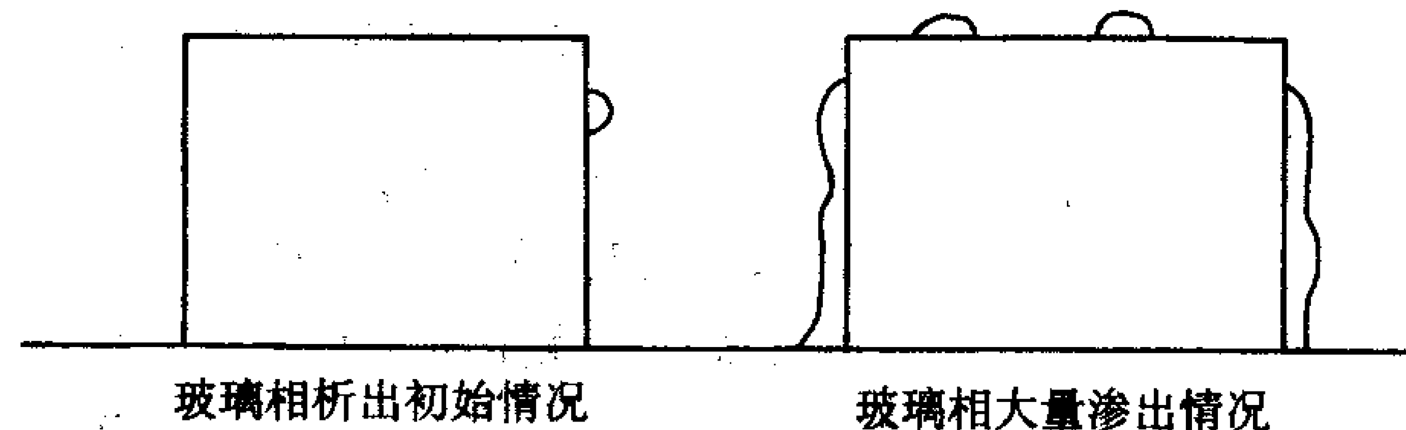


图 8.9-4　玻璃相渗出温度判定示意图

影响熔铸耐火材料玻璃相渗出温度的因素如下。

1）耐火制品中玻璃相的含量　熔铸锆刚玉耐火制品中 ZrO_2 引入是通过配料中加入锆英砂实现的。锆英砂的主要矿物成分为锆英石（$ZrO_2 \cdot SiO_2$），其理论化学组成为 ZrO_2 67.2%、SiO_2 32.8%，天然锆英砂含有 TiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3、CaO、MgO 等杂质，随着锆英砂的品位不同其化学组成也不相同，品位较低的锆英砂杂质含量较高。锆英砂的品级与杂质含量见表 8.9-2。锆英砂中的杂质和其他原料中的杂质以

及配料中加入的助熔剂（纯碱及硼砂等）都会最终形成玻璃相存在于熔铸锆刚玉制品中。当采用的原料品级较低、加入的助熔剂较高时，玻璃相的含量就较高，就会降低玻璃相的渗出温度尤其对玻璃相大量渗出温度影响较大。

锆英石精矿产品分为六个品级。以干矿品位计算，应符合表8.9-2规定。

表8.9-2

品级	化学成分/%					
	二氧化（锆+铪）≥	杂质≤				
		TiO_2	Fe_2O_3	P_2O_5	Al_2O_3	SiO_2
特级品	65.50	0.30	0.10	0.20	0.80	34.00
一级品	65.00	0.50	0.25	0.25	0.80	34.00
二级品	65.00	1.00	0.30	0.35	0.80	34.00
三级品	63.00	2.50	0.50	0.50	1.00	33.00
四级品	60.00	3.50	0.80	0.80	1.20	32.00
五级品	55.00	8.00	1.50	1.50	1.50	31.00

2）玻璃相中变价氧化物的价态　玻璃相中变价氧化物如氧化铁、氧化钛，当为低价态氧化亚铁、氧化亚钛时会大大降低玻璃相的渗出温度，反之若呈高价态氧化物时玻璃相渗出温度则会提高。影响变价氧化物价态的主要因素是生产工艺，当采用还原法生产时铁、钛均呈低价态，故大大降低了玻璃相的渗出温度（还原法熔铸锆刚玉砖的玻璃相渗出温度为1 100℃左右），而当采用氧化法工艺时玻璃相的渗出开始温度可以提高到1 400℃以上。可是虽然采用氧化法工艺但由于种种原因氧化并不充分时，制品中还存在少量低价态氧化物也会降低玻璃相的渗出温度。所以从玻璃相渗出温度的高低可以判断所采用的氧化法生产工艺是否达到了充分氧化的技术要求。

3）助熔剂的加入量的影响　熔铸锆刚玉耐火制品在生产过程中为了降低熔融温度需要加入纯碱、硼砂等熔剂性材料，当助熔剂量较多时生产的耗电量可降低、成品率提高，但由于玻璃相中 Na_2O 成分含量的提高，会大大降低玻璃相的渗出温度，严重影响使用效果，所以在熔铸锆刚玉耐火制品的产品标准中规定了 Na_2O 的最高含量上限，以保证产品的质量。

1.4　水泥窑烧成带用砖的黏挂窑皮性能

水泥窑烧成带（包括两侧的过渡带）的耐火砖面上黏挂的窑皮，对耐火砖的保护作用非常重要。当耐火砖面上黏挂上厚度适当的窑皮时，砖面温度由于窑皮的隔热作用大大降低，砖内的温度梯度减缓，热应力减小，并且水泥熟料对耐火砖的化学侵蚀速度也会由于砖面温度的降低而大大减低。因此黏挂窑皮的性能对用于水泥窑烧成带的耐火材料是重要的作业性能。

水泥窑在正常煅烧水泥的温度下，水泥熟料中有一定量的以 C_3A 和 C_4AF 为主的熔融液相，在水泥窑转动中这些含有一定熔体的松散的窑料在滚动中逐步密实起来，原来包含在松散窑料中的熔体便被挤到聚集体的表面，再润湿并黏附新的窑料，逐渐形成熟料颗粒。与此同时含有熔体的窑料也开始在衬砖上黏挂，熟料颗粒表面的熔体在与衬砖的接触中也会黏附在砖面上并渗入到耐火砖的表层气孔中，在熔体的作用下黏附在砖面上的熟料逐渐失去滚动能力，黏附逐渐牢固，并且又黏附上新的窑料形成窑皮。窑皮形成后，窑皮的表面黏附的熟料逐渐增厚，即窑皮增长，窑皮达到一定厚度时，窑皮与衬砖组成的总衬里的隔热功能导致窑皮表面温度提高了很多，当此温度下熟料的熔体含量增多并且黏度减小至一定值时，形成了一种所谓的"烧瘤"现象，窑皮的增长得到终止。当工艺发生变动时如窑料变少、成分变得易烧、燃料过多等造成窑温变高，就会烧掉一部分甚至原有窑皮。而当工艺变动使得窑内温度适当降低时窑皮又会补挂。因此窑皮特别是表层窑皮实际上是经常处于消长的状态，也即动态平衡的状态。窑皮形成、发展、增长、脱落、再次黏挂……的动态过程见图8.9-5。

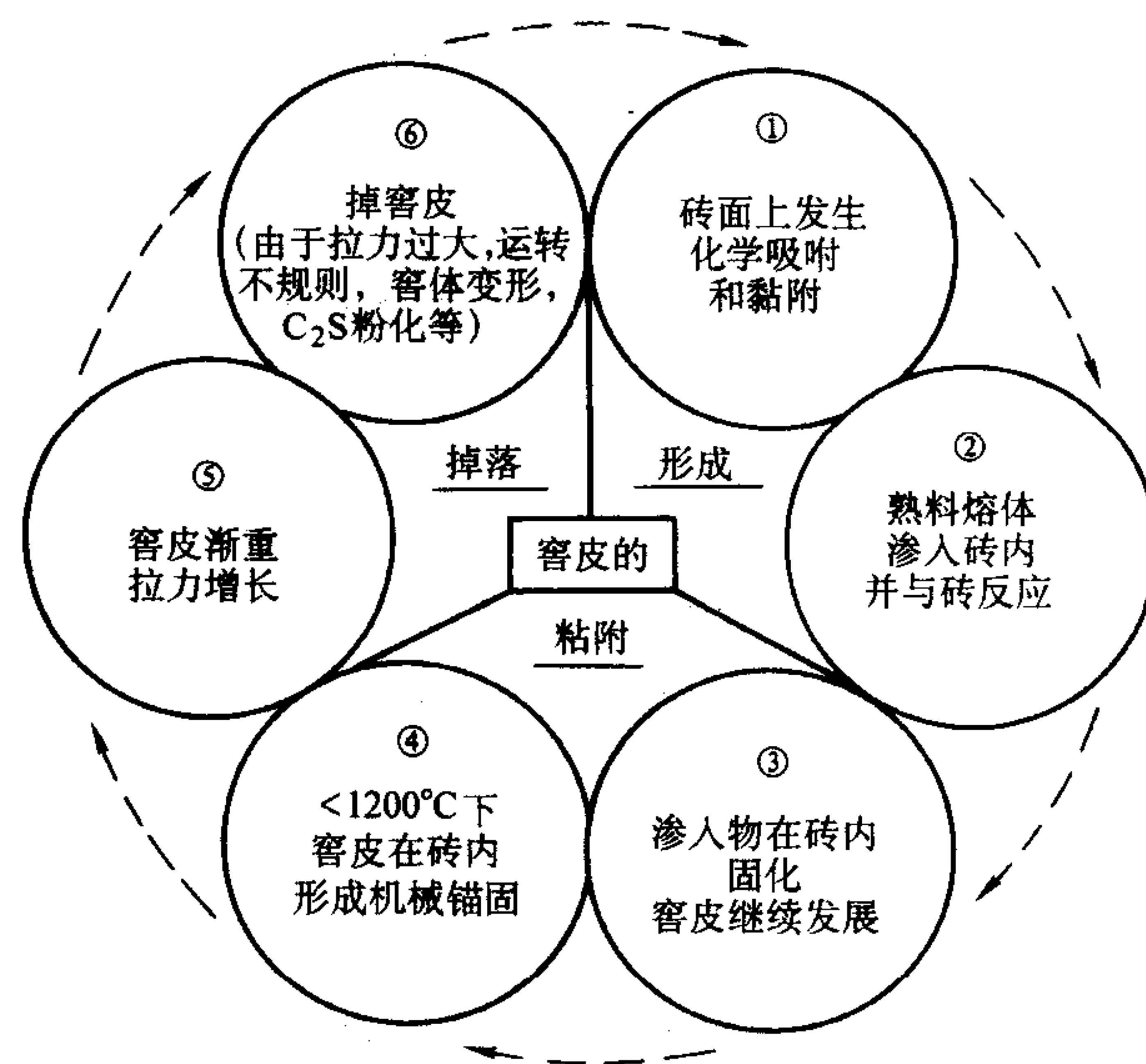


图8.9-5　回转窑内耐火衬里上窑皮的演变

耐火砖面上形成较为稳定的窑皮后，砖面温度大大降低（1 000℃以下），所承受的热、机械及化学的综合破坏强度大为减轻，因此稳定窑皮的形成对保护烧成带耐火砖至关重要。反之当窑皮不稳定时，一旦窑皮脱落总要连带"撕"掉一层与窑皮紧密黏附的衬砖，造成衬砖的严重剥落受损，并且当窑皮脱落至砖面（或连带至砖的断面）时，砖面直接裸露于火焰中，温度从700～800℃骤然升至1 400℃以上，砖的内部在瞬间产生很大的热应力，是造成衬砖进一步分层剥落的主导原因。

稳定窑皮的形成主要取决于窑温和窑料中熔体的含量及黏度，但耐火砖的成分，组织结构及砖内的温度梯度也有很大的影响。

1）耐火砖的化学成分　窑皮形成的先决条件是窑料中要产生一定数量和黏度适当的液相，含有熔体的窑料在耐火砖面上黏附时两者要发生相互反应，在反应过程中耐火砖的成分有部分进入到熔体中，而熔体也会有一部分侵入到砖的反应层中，这种化学反应都在不同程度上改变了熔体和衬砖反应层的成分。水泥窑料中的熔体主要是 C_3A-C_4AF，且熔有一定量的游离 CaO 和 C_2S。熟料中的 $Al_2O_3+Fe_2O_3$ 含量越高，熟料中的熔体含量越多。在黏挂窑皮的过程中熔体含量过多和过少都不利，以24%～26%为宜，大型窑应适当低些，以22%～23%为宜。当熔体熔入部分耐火砖的成分后改变了原有的A+F的含量比例，若进入的成分造成熔体量显著变化就会影响黏挂窑皮的难易。与此同时熔体成分的变化还会影响熔体的黏度，因此也会影响窑皮的黏挂。$Al_2O_3+Fe_2O_3$ 的含量在不同温度下与熔体量的关系见图8.9-6。

方镁石-尖晶石砖中通常含有8%以上的 Al_2O_3，在与水泥窑料反应时，砖中的 Al_2O_3 首先被侵蚀而进入熔体，造成窑料中熔体量增多且黏度下降的结果，这也是方镁石-尖晶石砖在水泥窑烧成带使用效果不佳的原因。

铝硅质耐火材料用于烧成带时，在高温下反应层生成的产物与耐火砖含有 Al_2O_3 的量有关，图8.9-7表示了在 CaO-Al_2O_3-SiO_2 系中波特兰水泥与铝硅质耐火砖间的反应。当耐火砖含 Al_2O_3 为60%～40%时（即三等高铝砖-黏土砖），反

应层生成 CAS_2（钙长石），此时熔体的黏度小，不利于窑皮的形成和黏挂，而当砖中 Al_2O_3 含量为60%以上时，反应层生成 C_2AS，熔体黏度大且随温度的变化黏度减小的速率不大，利于窑皮的黏挂。

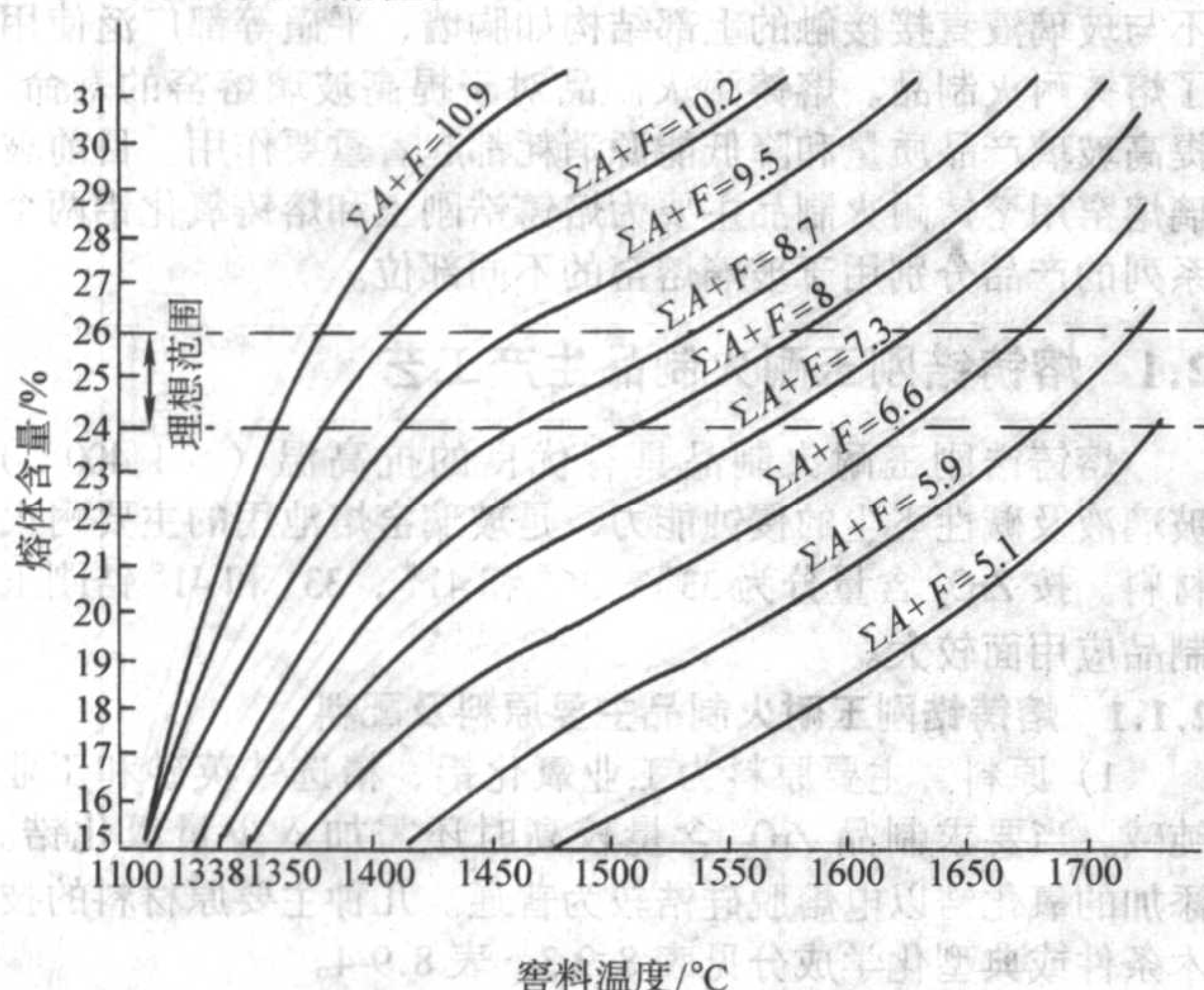


图 8.9-6 不同温度下熟料 $A+F$ 含量与计算熔体量的关系

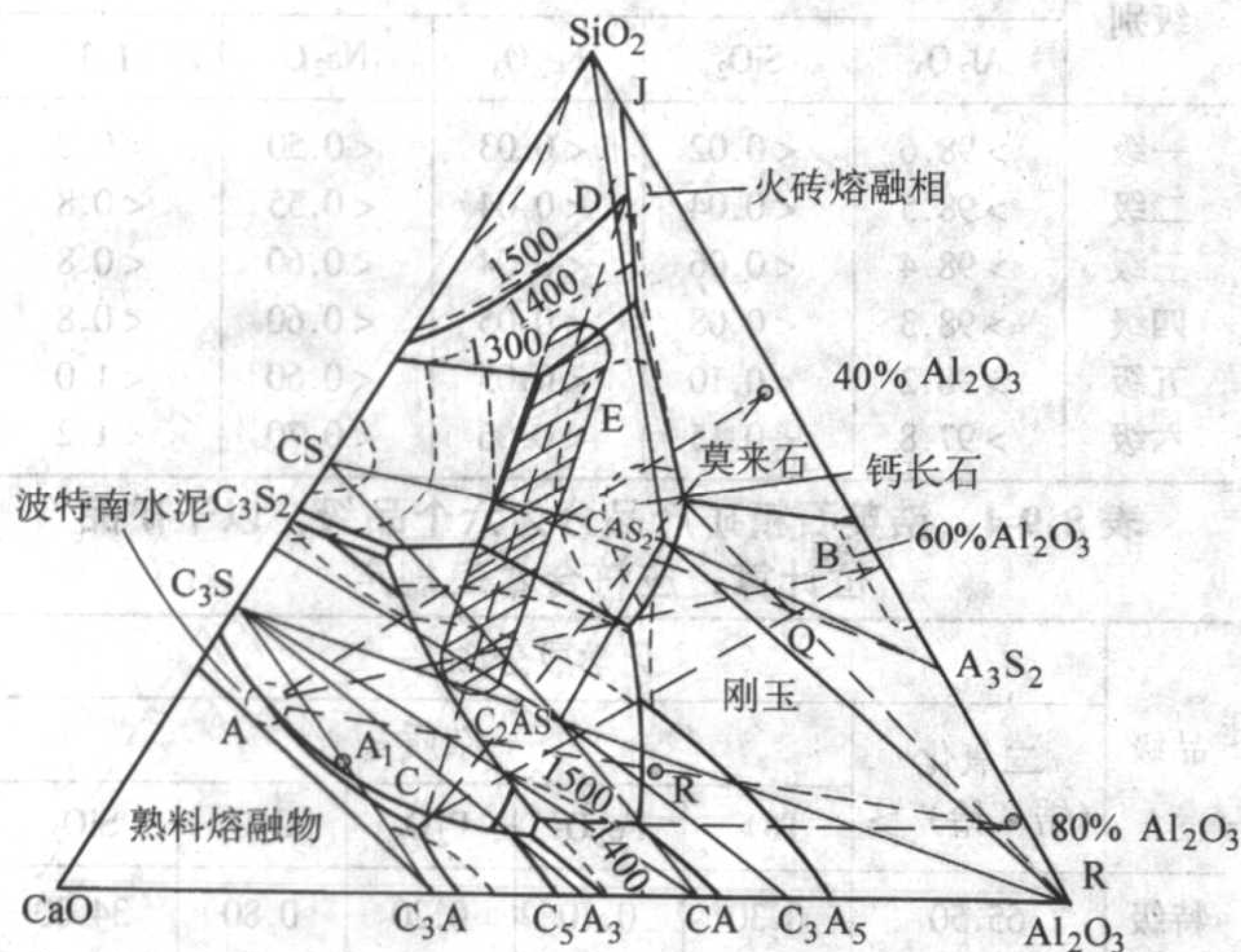


图 8.9-7 在 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系中波特兰水泥与铝硅质耐火砖间的反应

A 波兰特水泥的组成；B 砖面上窑皮的组成；C Al_2O_3 含量 80%耐火砖的反应产物

高铝质耐火砖用于烧成带虽然能够黏挂窑皮，但是只在1 450℃以下，若由于工艺波动等原因原来的窑皮脱落，砖面直接暴露于火焰之下窑温过高时，高铝砖会迅速被侵蚀甚至熔融，图 8.9-8 就是在 1 490℃时砖被水泥料迅速侵蚀并形成熔洞的情况。因此高铝质耐火砖用于烧成带受其高温与水泥窑料反应迅速侵蚀的制约，不能很快的补挂窑皮，不是理想的烧成带窑衬材料。

2）耐火砖的组织结构　窑皮形成的过程是当窑温达到一定值时，窑料产生熔体，并与耐火砖面发生反应，通过砖的气孔向砖内渗透，渗入物进入砖内在低于 1 200℃的部位固化，产生"机械锚固"作用，此阶段为窑皮初始形成的黏挂固着阶段。在此基础上第一层窑皮再与熟料颗粒黏结，窑皮逐渐增厚。窑皮增厚至一定值时达到动态平衡终止增厚，当窑的运行工艺发生变化，特别是停窑时，窑皮的重力大于窑皮在砖上的"锚固力"时窑皮就会脱落，造成对衬砖的损坏。所以窑皮在衬砖上的"锚固力"对窑皮的稳定性有着重要的意义。为了使窑皮与衬砖结合的牢固，除耐火砖的化学成分之外，砖的组织结构也很重要，应该有一定量的分布均匀的气孔，以利于窑料熔体的渗入形成"机械锚固"。

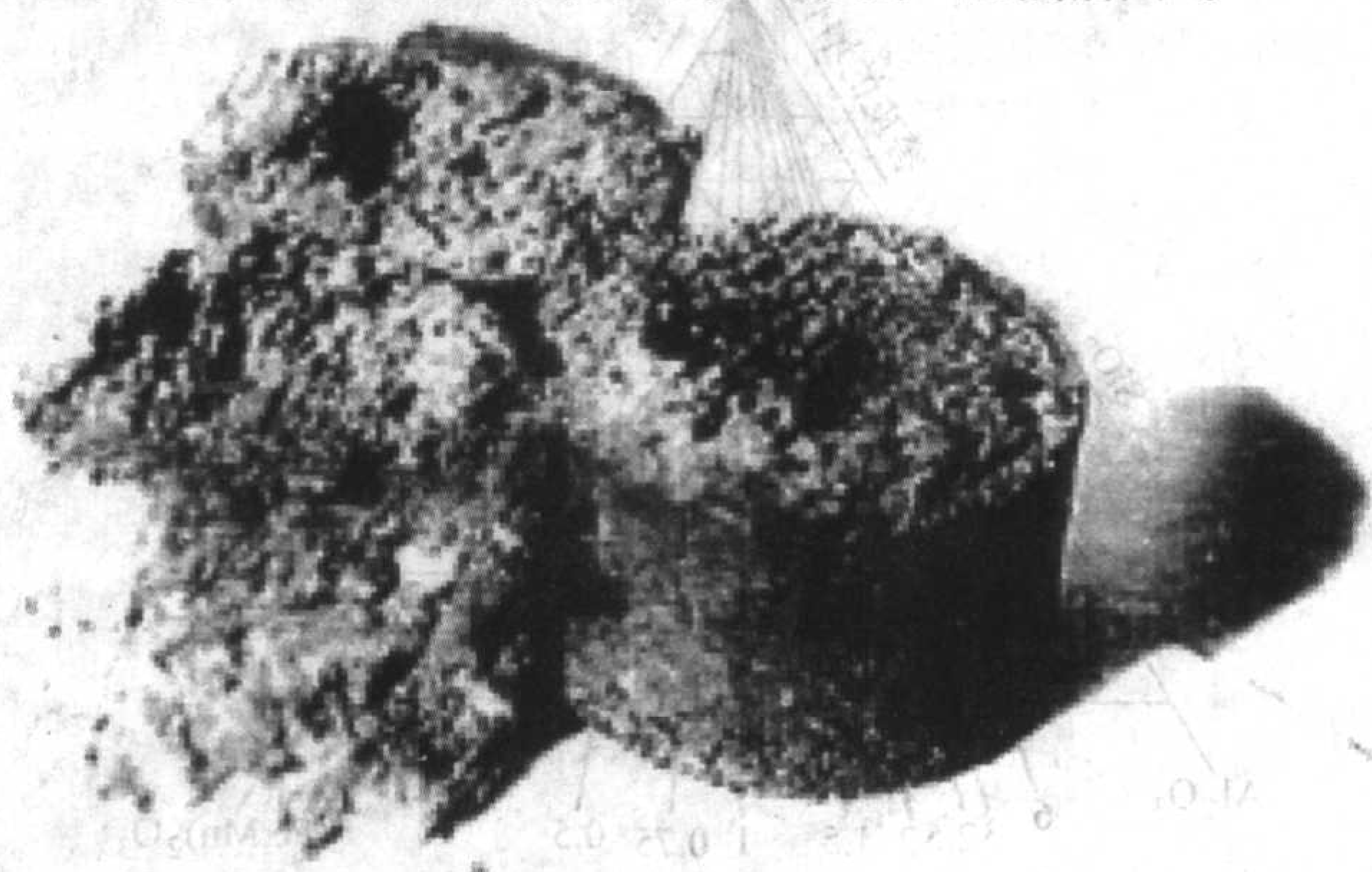


图 8.9-8 1 490℃时高铝砖被水泥熟料严重侵蚀情况

3）水泥料的成分　窑料中的熔体量和黏度是影响窑皮形成和消长的主要因素，而熔体又是以 C_3A-C_4AF 为主体的液相，所以窑料中的化学成分对窑皮的稳定具有重要影响。根据图 8.9-6 可知水泥熟料中 $Al_2O_3+Fe_2O_3$ 含量越高即硅酸率（$\frac{SiO_2}{Al_2O_3+Fe_2O_3}$）越低、温度越高熔体量越多。$Al_2O_3$ 和 Fe_2O_3 对熔体形成量和对熔体黏度的影响不同，图 8.9-9 表明了不同 Al_2O_3 与 Fe_2O_3 相对含量（即铝氧率）的水泥熟料熔体与温度的关系。从图中可见当 $A/F=1.38$ 时 1 280℃就出现液相，并在较低的温度下（1 300℃）就可形成较多的熔体，且在较宽的温度范围内（至 1 450℃）熔体量变化不大，比较有利于窑皮的黏挂，但是此种熟料中由于含 Al_2O_3 量较少，形成的 C_3A 量不足，水泥的早期强度偏低。而当 A/F 值偏大和偏小时都会提高液相的初生温度和熔体量对温度的敏感性增大。因此水泥窑料的成分应综合考虑水泥的性能和黏挂窑皮的难易来确定，也就是要综合图 8.9-6 和图 8.9-9 确定熟料适当的硅酸率（S/A + F）和铝氧率（A/F）。图 8.9-10 是 $SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3$ 系统图，图中阴影部分是水泥熟料的成分范围，在此范围内不同的 SiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3 相对含量对窑皮的稳定有不同的影响。

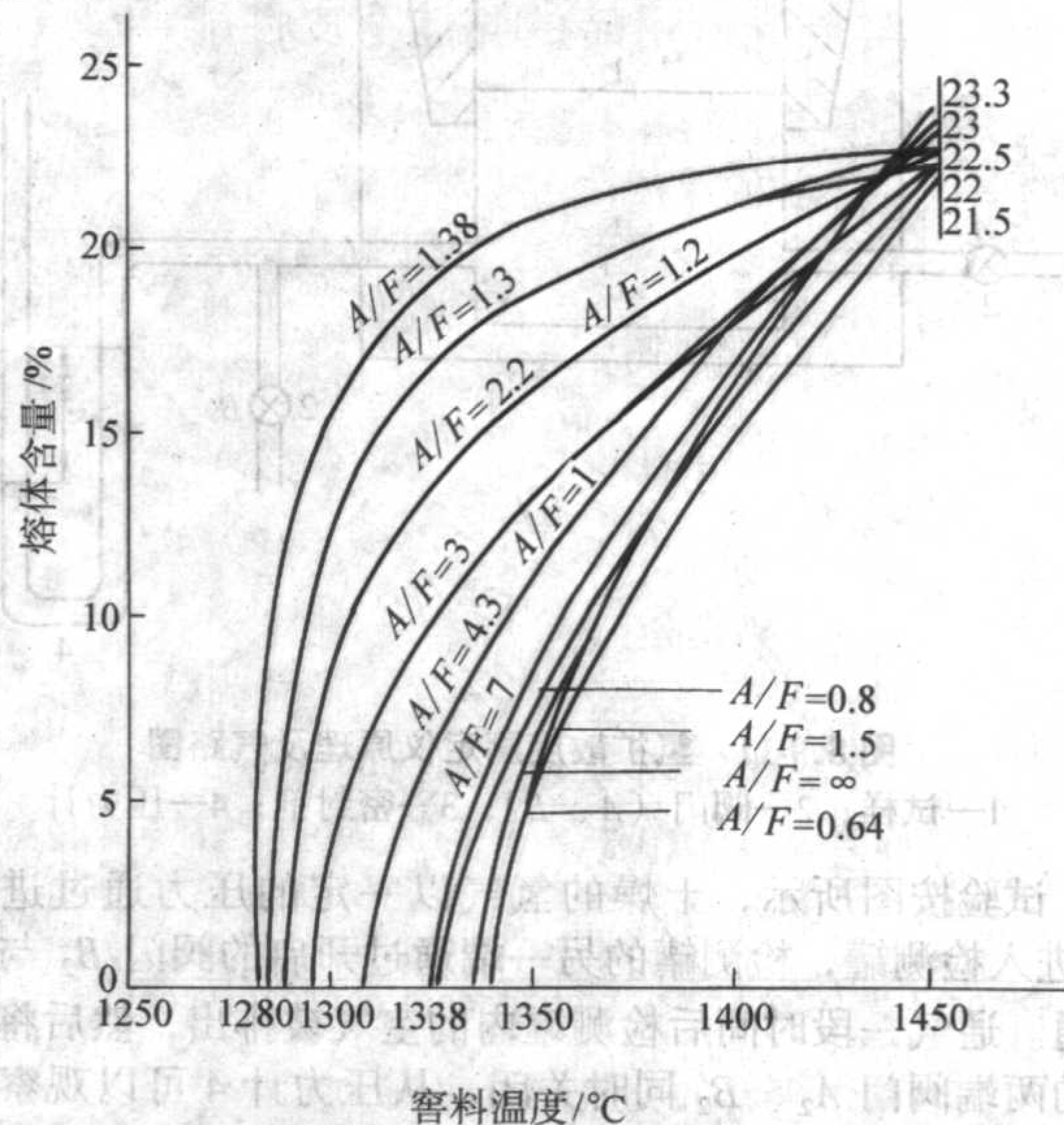


图 8.9-9 不同温度下熟料 A/F 值与计算熔体量的关系

根据以上分析可知烧成带用耐火材料的黏挂窑皮性能是一个多种因素的综合反映，即除了耐火砖的性质外，还与水泥熟料成分、水泥窑的操作、工艺参数的稳定等诸多因素有关。但作为水泥窑关键部位的耐火材料其使用效果和窑皮的

稳定性密切相关，应给予足够的重视。

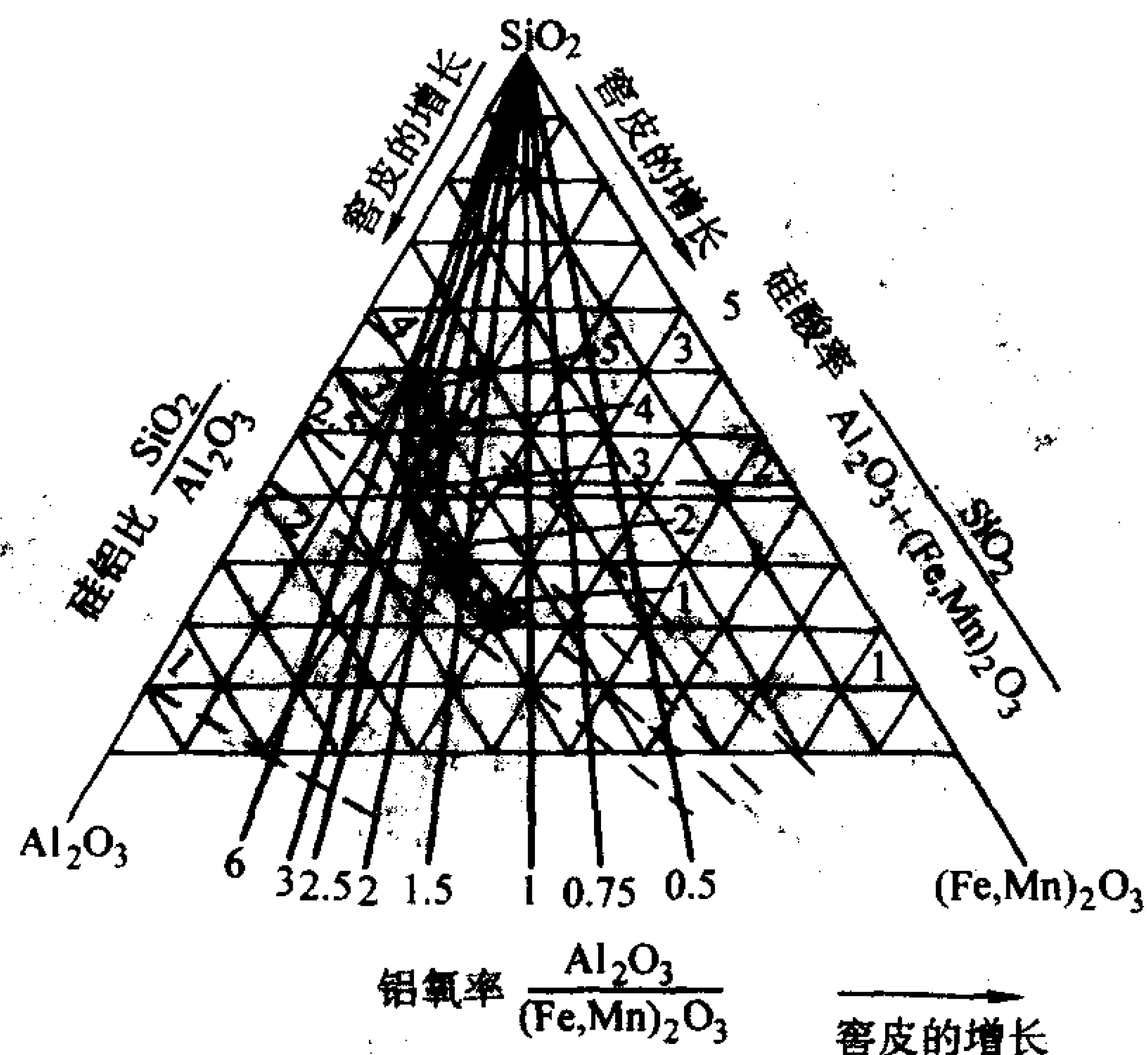


图 8.9-10 SiO_2-Al_2O_3-$(Fe,Mn)_2O_3$ 系统熟料的组成和窑皮的形成
各区窑皮：区1，极稳定；区2，坚实；
区3，中等；区4，低劣；区5，极低劣

1.5 氢扩散度

在浮法玻璃生产中，玻璃液通过流道流槽流到锡槽中成形。锡槽主体由耐火材料砌成，外包金属壳，要求有良好的密闭性，锡槽底铺砌槽底砖作为锡液的承载体，为防止锡液氧化和避免锡液氧化而引起玻璃的各种缺陷，必须将一定量的弱还原性气体（提纯的氮气和少量氢气的混合气体）通人锡槽空间使之保持正压，防止空气进人。因此对锡槽底砖就要求对空气的向内扩散和保护气体的向外扩散达到一个平衡点，也就是保护气体通过砖体的向外扩散可以阻止空气向内扩散内外所需要的压差。测定该性能时保护气体采用氢气，所以该压差值称为氢扩散度。

氢扩散的测定方法按行业标准 JC/T 926《浮法玻璃窑用锡槽底砖》中附录规定的方法进行试验。试验的原理及装置见图 8.9-11。

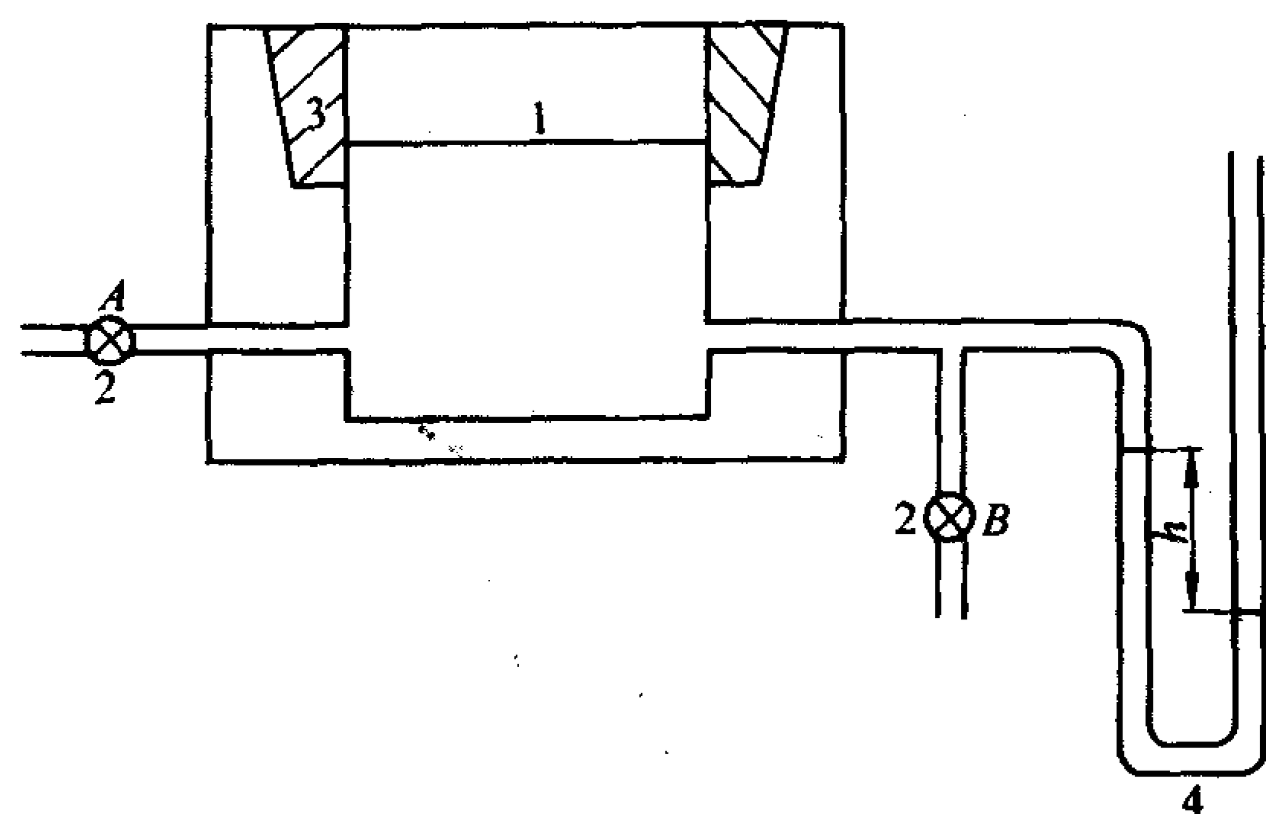


图 8.9-11 氢扩散度测定仪原理及气路图
1—试样；2—阀门（A、B）；3—密封剂；4—压力计

试验按图所示，干燥的氢气以一定的压力通过进气阀 A_2 进入检测罐，检测罐的另一端通过开启的阀门 B_2 与大气相通。通气一段时间后检测罐内的空气被排出，然后将检测罐的两端阀门 A_2、B_2 同时关闭，从压力计 4 可以观察到罐内的压力会逐渐下降，当降至最低点回升时对应的罐内压力与外界大气压之差就是氢扩散度。

氢扩散度是浮法玻璃窑锡槽底砖的特有作业性质指标，氢扩散越低说明砖的气密性越好，不易漏人空气使锡液氧化。

2 熔铸耐火制品

熔铸耐火制品是玻璃熔窑的关键砌筑材料，在玻璃熔窑中几乎所有的关键部位不论与玻璃液接触的池壁、池底还是不与玻璃液直接接触的上部结构如胸墙、平碹等都广泛使用了熔铸耐火制品。熔铸耐火制品对于提高玻璃熔窑的寿命，提高玻璃产品质量和降低能源消耗都起着重要作用。目前玻璃熔窑用熔铸耐火制品主要为熔铸锆刚玉和熔铸氧化铝两个系列的产品分别用于玻璃熔窑的不同部位。

2.1 熔铸锆刚玉耐火制品生产工艺

熔铸锆刚玉耐火制品具有优良的抗高温（>1 400℃）玻璃液及碱性飞尘的侵蚀能力，是玻璃窑熔池用的主要耐火材料。按 ZrO_2 含量分为 33#、36# 和 41#，33# 和 41# 锆刚玉制品应用面较大。

2.1.1 熔铸锆刚玉耐火制品主要原料及配料

1）原料 主要原料为工业氧化铝、精选锆英砂和工业纯碱。当要求制品 ZrO_2 含量较高时还需加入少量氧化锆。添加的氧化锆以电熔脱硅锆较为普通。几种主要原材料的技术条件或典型化学成分见表 8.9-3、表 8.9-4。

表 8.9-3 工业氧化铝的技术条件

级别	化学成分/%				
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	LoI
一级	>98.6	<0.02	<0.03	<0.50	<0.8
二级	>98.5	<0.04	<0.04	<0.55	<0.8
三级	>98.4	<0.06	<0.04	<0.60	<0.8
四级	>98.3	<0.08	<0.05	<0.60	<0.8
五级	>98.2	<0.10	<0.05	<0.60	<1.0
六级	>97.8	<0.15	<0.06	<0.70	<1.2

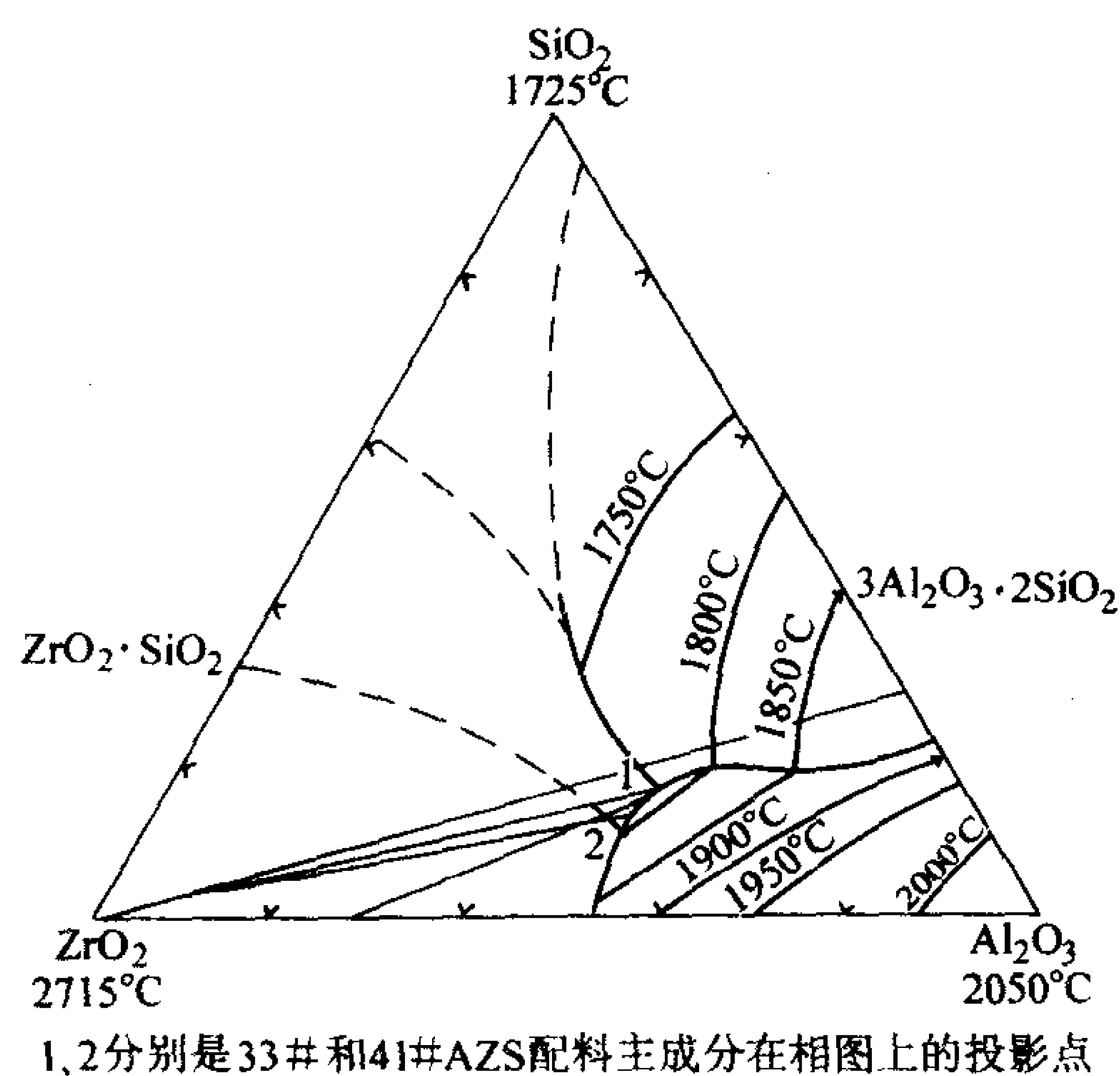
表 8.9-4 锆英石精矿产品分为六个品级，以干矿品位计算，应符合本表规定

品级	化学成分/%					
	二氧化（锆+铪）≥	杂质≤				
		TiO_2	Fe_2O_3	P_2O_5	Al_2O_3	SiO_2
特级	65.50	0.30	0.10	0.20	0.80	34.00
一级	65.00	0.50	0.25	0.25	0.80	34.00
二级	65.00	1.00	0.30	0.35	0.80	34.00
三级	63.00	2.50	0.50	0.50	1.00	33.00
四级	60.00	3.50	0.80	0.80	1.20	32.00
五级	55.00	8.00	1.50	1.50	1.50	31.00

2）配料 熔铸锆刚玉制品按 ZrO_2 的公称含量分为 33#（ZrO_2 公称含量 33%）、36#（ZrO_2 公称含量 36%）、41#（ZrO_2 公称含量 41%）。大部玻璃窑只使用 33# 和 41# 锆刚玉砖，36# 应用较少。锆刚玉砖的配料主要参照 Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2 系统三元相图设计其化学组成（见图 8.9-12）。

熔铸 33# 锆刚玉砖（以下简称 33# AZS）要严格控制配料中 Al_2O_3、ZrO_2、SiO_2 主成分使配料组成靠近三元相图的低共熔点（E：53% Al_2O_3、31% ZrO_2、16% SiO_2）位于 Al_2O_3-ZrO_2 共析晶线附近。熔铸 41# 锆刚玉砖（以下简称 41# AZS）的最佳配料点位于三元相图 ZrO_2 初晶区内，接近 Al_2O_3-ZrO_2 共析晶线处。熔铸 36# 锆刚玉砖的黏配料点位于 33# AZS和 41AZS 配料点之间。

配方设计的另一重要环节是在配料中分别引入不同含量的 Na_2O，NaO 的引入可以抑制熔铸 AZS 材料中莫来石晶体的形成，并与 SiO_2 和少量 Al_2O_3 形式玻璃相，缓冲制品在退火过程中的热应力，防止制品开裂。



1、2分别是33＃和41＃AZS配料主成分在相图上的投影点

图 8.9-12 Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2 系三元相图

2.1.2 熔铸锆刚玉（熔铸 AZS）耐火制品的熔铸工艺

（1）铸模砂型

铸模砂型可以是砂型板组合拼装而成也可是整体模型，通常采用石英砂为型砂，水玻璃或改性水玻璃、酚醛树脂等为结合剂，混合后成型，型板经过 150～200℃烘干固化。

砂型的质量直接影响熔铸 AZS 制品的质量，若砂型板的平整度、干燥度、透气度等控制不当，将使熔铸 AZS 制品表面产生粘砂、气孔或外形不整等现象。一般对硅砂及水玻璃的要求如下：

硅砂　$SiO_2 \geqslant 99.0\%$　　粒度 20～40 目　　水分$\leqslant 2\%$

水玻璃　模数 2.6～2.8　比重 1.32～1.36

（2）熔化

配合料的熔融采用三相交流电弧炉，熔融温度为 2 000℃以上才能使配合料得到充分的熔融并具有一定的流动性。由于原料在高温下的熔化分解，特别是碳酸盐的分解伴随着大量的气体产生，因此当下料量过大时将造成气体排除不畅，电极渗碳增加。所以应在熔融过程中采取多次投料的方式。熔化好的熔体浇铸到砂型中。

（3）氧化熔融工艺

熔铸 AZS 在熔炼过程中的氧化程度是决定其使用性能和质量的关键因素。20 世纪 60 年代以前熔铸耐火材料的熔炼均未采取氧化措施，电极对熔体的渗碳作用十分明显，制品中不但含有一定的残余碳而且铁、钛等变价氧化物在还原的气氛下多呈低价态，大大降低了制品的高温性能，其玻璃相的渗出温度一般在 1 100℃以下。随着玻璃熔窑大型化技术进展，对熔铸耐火制品的要求也随之提高，上述还原法生产的熔铸 AZS 制品不能满足使用要求，国外于 20 世纪 60 年代开发了氧化熔融工艺技术，我国在 20 世纪 80 年代由中国建筑材料科学研究院对氧化熔融技术进行了开发研究，目前该项工艺技术已在我国推广，大幅度的提高了熔铸 AZS 制品的高温性能（玻璃相渗出温度可达 1 400℃以上）和抗玻璃液的侵蚀性能。衡量熔铸 AZS 制品氧化程度的宏观判断标准为外观颜色和残碳含量，一般来讲外观颜色越接近淡黄色，其碳含量越低、氧化程度越高。若制品外观呈灰色则残碳含量较高、氧化不充分。表 8.9-5 为制品颜色与含碳量的关系。

表 8.9-5　熔铸 33＃AZS 制品的颜色与含碳量

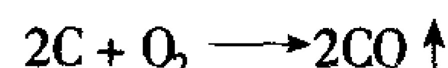
熔铸 AZS 颜色	残碳含量/%
灰白色	0.03
浅灰色	0.03～0.06
灰色	0.08～0.12
深灰色	0.15～0.19

为了最大限度的去除熔铸 AZS 制品中的残余碳，使制品中的铁、钛等变价杂质处于高价态，提高制品在使用过程中玻璃相的渗出温度，应采取以下综合氧化工艺方法。

1）保持一定的电弧长度　采用长电弧氧化熔融方法可大大减少石墨电极向料液熔体中的渗碳，为了拉长电弧需要选择适当的二次电压，可以有效地降低熔体中残碳含量。

2）维持炉膛上部的氧化气氛　通过调节除尘风压，使炉膛上部空间处于氧化气氛，可以提高 AZS 料液的氧化程度，除尘风压要适中，不可过小和过大。

3）料液吹氧　向炉内料液通入氧气进一步去除残留在 AZS 料液中的游离碳，并使 Fe、Ti 等杂质以高价态存在，AZS 熔液通氧过程中发生的主要反应如下：



$$2C + O_2 \longrightarrow 2CO\uparrow$$



$$2CO + O_2 \longrightarrow 2CO_2\uparrow$$



$$2TiO + O_2 \longrightarrow 2TiO_2$$



$$4FeO + O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3$$



$$SiC + 2O_2 \longrightarrow SiO_2 + CO_2\uparrow$$

氧气分压加大可以促进除碳反应的进行。图 8.9-13 为吹氧压力与 AZS 制品中残碳量的关系。

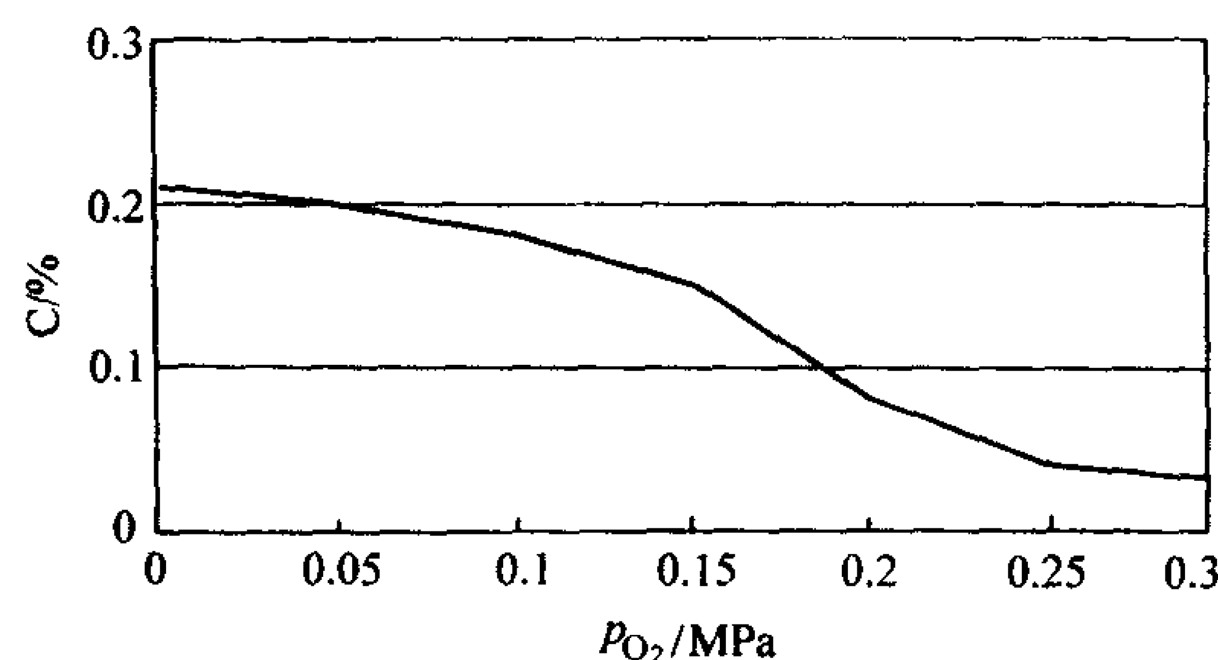


图 8.9-13　吹氧压力与 AZS 制品残碳含量下降的关系

吹氧压力也不可过大，吹氧时间不可过长，否则会降低熔体温度，黏度增大，气泡不易排出，影响 AZS 制品的质量。氧枪的结构对于氧化效果影响很大，最好选用多孔、多角度的吹氧方式，减小吹氧死角，使 AZS 熔体得到充分的氧化。

4）采用高质量的电极　AZS 熔体中的残碳主要来源于石墨电极的损耗，因此电极的质量对氧化熔融工艺有很大的影响，优质电极的损耗量较少，还可采取在电极外表面涂复防氧化涂层的方法在一定程度上减小电极的渗碳程度。

（4）浇铸工艺及退火

熔铸 AZS 经电弧炉熔炼后，将熔体浇铸到砂型中，由于熔体固化后要产生一定的体积收缩，在浇铸体的上方形成一定的集中缩孔，缩孔的部位较为疏松是熔铸耐火制品的薄弱部位，通常使用时将缩孔部位置于非工作面。根据使用要求缩孔的位置有四种浇铸方式：

普通浇铸：集中缩孔位于制品的正上方　　型号 PT

倾斜浇铸：集中缩孔位于制品的侧上方　　型号 QX

准无缩孔浇铸：集中缩孔大部分被切除　　型号 ZWS

无缩孔浇铸：集中缩孔基本被切除　　　　型号 WS

四种浇铸方式的示意图见图 8.9-14。

浇铸完毕的铸件，由外向内逐渐结晶固化，中心温度高、边缘温度低，内外温度差不应超过 230℃否则热应力过大铸件就要开裂。熔铸 AZS 制品中含有大量的 ZrO_2，析晶出的 ZrO_2 在 1 200～1 000℃由四方向单斜转变，也会产生应力。经过退火的铸件中希望晶相结构中 ZrO_2 的晶体能与 α-Al_2O_3 的晶体产生共晶结构，散落的斜锆石应少，利于提高抗玻璃侵蚀能力。我国产品与法国西普公司产品晶相结构对比列于表 8.9-6。


1 PT型制品剖面示意图


2 QX型制品剖面示意图


3 MS型制品剖面示意图

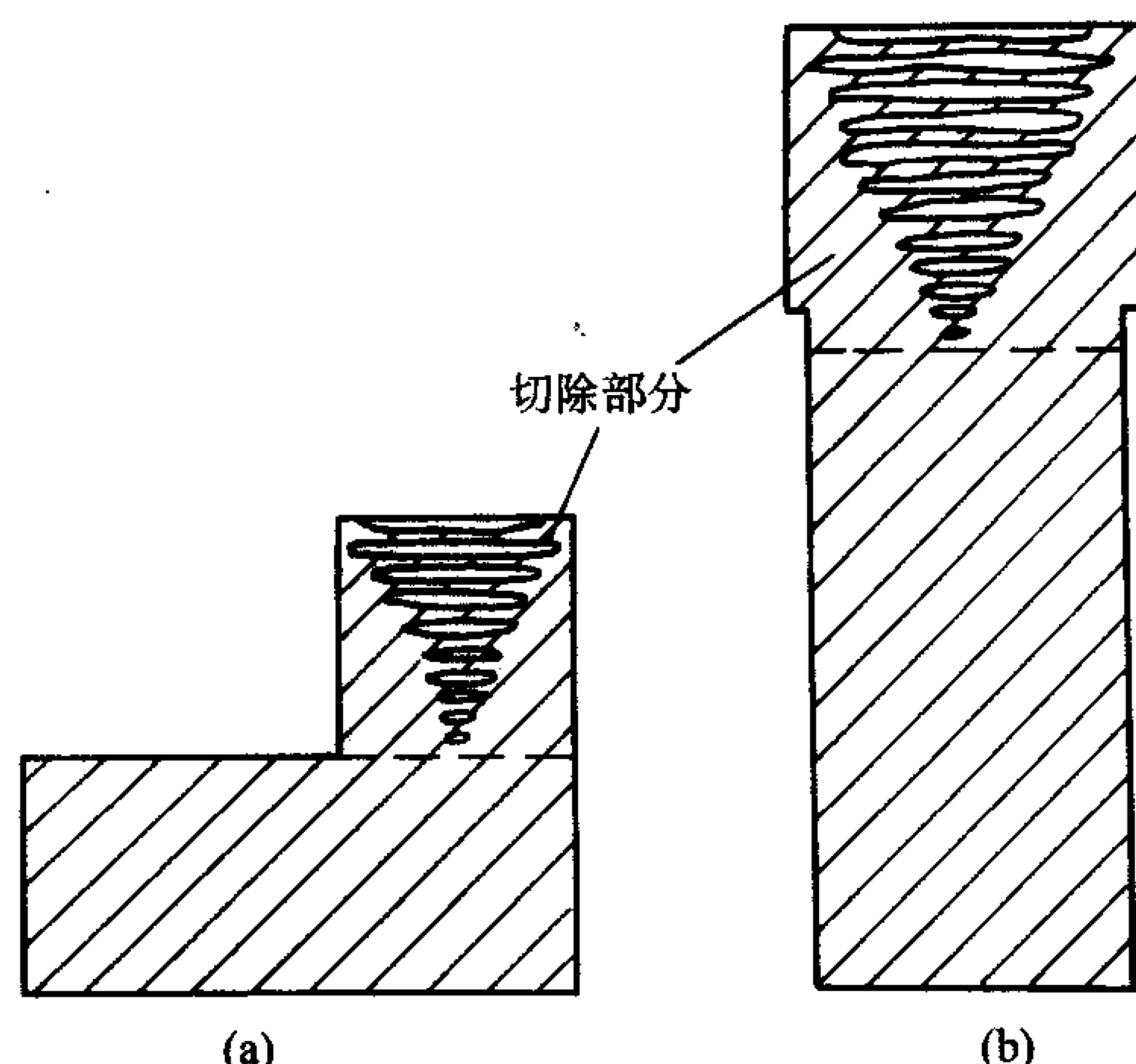


图 8.9-14 浇铸分类示意图

表 8.9-6 AZS 制品斜锆石和共析体的含量 %

名称	散落斜锆石晶体	Al_2O_3-ZrO_2
研 33# AZS	21.3	60.8
研 41# AZS	26.1	60.2
ER1681	21.0	61.2
ER1711	26.0	60.3

注：ER1681 西普公司 33# AZS；
ER1711 西普公司 41# AZS。

浇铸后的铸件在退火过程中要保持一定的降温速度并使铸件的各个部位冷却速率保持基本一致。若降温速度太快会由于热应力过大使铸件产生裂纹，降温速度太慢会造成结晶粗大组织结构不均匀。为了保持一定的降温速率应选用适宜的保温材料。

2.2 熔铸氧化铝耐火制品

熔铸氧化铝耐火制品的特点是在 1 350℃以下时极耐玻璃液及减蒸气的高温化学侵蚀，不会由于耐火材料因玻璃液或碱蒸气的侵蚀而熔人或掉落到玻璃液中污染玻璃造成质量缺陷，是彩色显像管及电真空玻璃、优质瓶罐玻璃和优质平板玻璃熔窑澄清部及冷却部不可缺少的关键耐火材料。熔铸氧化铝耐火制品主要包括：熔铸 α-βAl_2O_3 制品和熔铸 β-Al_2O_3 制品。熔铸 α-βAl_2O_3 氧化铝制品的晶相组成为 α-Al_2O_3 占 35%～50%、β-Al_2O_3（$Na_2O \cdot 11Al_2O_3$）占 45%～60%、玻璃相 1%～2%，在 1 350℃以下具有极好的抗玻璃液侵蚀性能，几乎不对玻璃液造成污染。熔铸 β-Al_2O_3 制品的主晶相是 β-Al_2O_3 约占 95%以上，玻璃相 < 1%，与碱蒸气接触几乎不被侵蚀。

熔铸氧化铝耐火制品生产中最为关键的问题是氧化铝配合料在高温下熔融后，高温熔体浇铸到模具中在冷却过程中由于没有足够的玻璃相（玻璃相极少）吸收体积效应产生的应力，制品极易出现裂纹造成废品。因此熔铸氧化铝制品生产时最为关键的工艺环节是退火时要创造出一个均衡散热的条件，使制品的边角部位与中心部位尽量达到同步降温的要求。

熔铸氧化铝耐火制品的浇铸方式与熔铸锆刚玉耐火制品基本相同，分为普通浇铸、倾斜浇铸、准无缩孔浇铸和无缩孔浇铸。日本产品的典型性能列于表 8.9-7。

表 8.9-7 日本 MONOFRAX 公司电熔砖性能表

物化性能 \ 品种		MONOFRAX M α-β 氧化铝	MONOFRAX A α-氧化铝	MONOFRAX H β-氧化铝
化学成分/%	Al_2O_3	94.81	99.34	94.43
	Na_2O	3.59		5.17
	SiO_2	1.09	0.39	0.12
	Fe_2O_3	0.02	0.08	0.02
	CaO	0.28	0.02	0.12
	MgO	0.15	0.13	0.06
	TiO_2	0.02		0.03
晶相结构/%	α-刚玉	44	92	99.5
	β-刚玉	45	8	0.5
	玻璃相	< 1		
密度/$g \cdot cm^{-3}$		3.41	3.76	3.06
体积密度/$g \cdot cm^{-3}$		3.17		2.88
显气孔率/%		1.91	1.06	4.04
挠曲强度/$kg \cdot cm^{-2}$		249	412	10.5

3 建材工业窑炉耐火材料的应用

建材工业窑炉用耐火材料主要指用于水泥、玻璃、陶瓷等建材工业窑炉的耐火材料。其中水泥窑用耐火材料包括石灰窑和其他工业的烧结回转窑等用耐火材料；玻璃窑包括了平板玻璃、日用玻璃、显像管玻璃、玻璃纤维等窑炉用耐火材料；陶瓷窑包括了建筑陶瓷、卫生陶瓷、日用陶瓷、电瓷等窑炉。因此建材工业窑炉用耐火材料实际上涉及了轻工、电子、化工等产业部门。

近年来随着建材工业新技术如大型新型干法水泥生产技术、大型浮法玻璃生产技术、陶瓷低温快烧技术的发展和推广应用，大型、高效率、低消耗的高温技术及先进的高温设备使耐火材料的工作条件更加恶化，促使建材耐火材料必须针对特殊的使用条件开发新品种或提高改进某些特殊的性能，才能使先进的建材工业新技术实现高效、节能的目的。因此建材耐火材料已成为新型建材窑炉的功能性材料。

新型建材窑炉要求多品种优质耐火材料合理配套使用，例如新型干法水泥窑需要高铝、黏土、半硅、镁铬、镁铝、刚玉质的多类耐火制品、不定形材料和多种隔热轻质材料合理配套应用于窑炉的预热器、连接风管、分解炉、下料斜坡、烟室、回转窑、喷煤嘴、窑门罩、冷却机、三次风管等部位；大型浮法玻璃窑需要熔铸锆刚玉、熔铸氧化铝、硅质、高铝、镁质、镁铬、镁铝、铝锆、锆英石质等耐火制品和多种不定形材料、隔热材料合理配套应用于熔池、小炉、胸墙、吊墙、蓄热室、流道、流槽、锡槽等部位；陶瓷窑除窑体需用多品种优质耐火材料和隔热材料外，隧道窑的轻量窑车、组合窑具以及辊道窑的辊棒等也需要多种优质耐火材料。因此建材耐火材料不但要有满足不同要求的耐火材料新品种而且需要合理的配套应用技术。

3.1　水泥窑用耐火材料

水泥窑用耐火材料的品种和配套应用技术与窑型有关。随着水泥熟料煅烧技术的发展，窑的形式也出现了多样化。一个多世纪前主要用立窑煅烧水泥熟料，窑的规模小煅烧温度也低，仅使用 Al_2O_3 30%～40%的黏土砖。大约在 19 世纪末水泥熟料的烧成开始采用回转窑，初期回转窑用耐火材料仍沿用立窑经验采用黏土砖，但回转窑的熟料熔体对窑衬的侵蚀较为严重，黏土砖的寿命较立窑低很多。传统的回转窑主要指湿法、干法和半干法水泥窑，湿法窑和干法窑的区别在于湿法窑的原料（生料）是以料浆形式进入窑内、因此在预热带的前端增设了帮助料浆水分烘干的链条带。半干法的典型窑型是立波尔窑，它较湿法和干法窑的单位容积产量都高，所以耐火材料的使用条件也较苛刻，立波尔窑的回转窑部分较湿法长窑和干法窑为短，且多设了篦式预热器（或称篦式加热机）。为了充分利用回转窑煅烧水泥熟料所产生的余热，在 20 世纪 50 年代德国开始出现带旋风预热器的预热器窑和 70 年代日本出现了带预器和分解炉的预分解窑，这两种窑统称为新型干法水泥窑，特别是大型预分解窑的问世为耐火材料提出了新的课题。

水泥窑（包括传统窑和新型干法窑）内按照水泥熟料煅烧过程中的物理化学变化分成若干带和根据窑体的结构分成不同的部位。水泥窑不同带和不同部位的物料发生不同的变化，耐火材料所组成的窑衬也受到不同的破坏，应根据不同的破坏因素配用不同性能的耐火材料。

3.1.1　传统水泥窑用耐火材料

随着回转窑规格的增大和对水泥熟料质量要求的提高，20 世纪初期全窑应用的黏土砖已不能满足使用要求，在 30 年代国际上开始在高温带配用高铝砖。1938 年意大利首先试用了镁铬砖，50 年代德国开始采用白云石砖。以后普通镁铬砖或白云石砖用于烧成带，高铝砖用于过渡带、分解代热端和冷却带，其他工艺带用黏土砖大体沿用至今。水泥窑内各工艺带和各部位内窑衬所受的主要破坏因素见表 8.9-8。

表 8.9-8　水泥窑内各部位和各工艺带内窑衬所受主要负荷

窑机组的部位和工艺带		物料的变化	温度范围/℃	窑衬的主要负荷	各带长度①		窑衬寿命/年
					湿法窑	干法短窑	
预热装置	篦式预热器	烘干、预热和部分分解（干扰性的结皮）	≤800	粉尘研磨，碱的硫酸盐和氯化物的侵蚀			
	旋风预热器						
窑筒	进料端	烘干或有机物燃烧	≤800	研磨	14～25*D*（窑长的1/4以上）	0.5*D*	0.4～1
	烘干或预热带			研磨（特别有链幕时）		6*D*	2～12
	分解带	分解（部分干扰性的浮窑皮）	800～1 200	研磨，料粉侵蚀		2*D*	0.6～3
	过渡带	形成硅酸钙、铁酸钙和硅酸二钙、碱的挥发	1 200～1 400	很高的热负荷和机械负荷，研磨，熔体侵蚀和反应，温度变化，碱侵蚀（窑皮的保护作用）	7～12*D* 或更长	4～6*D*	
	烧成带	烧结，伴生 15%～25%熔体，碱的挥发（部分干扰性的熟料圈）	1 300～1 650（火焰≤1 800）		4.5～6*D*（窑长的 15%）	4D	0.5～4
	冷却带	熟料固化和冷却	≤1 400		1～2*D*	0.5D	1～2
	挡料圈						0.4～1
	窑口						≤0.6
冷却机	篦式冷却机	熟料输送和冷却	≤1 300				
	多筒冷却机		风温（200～700）				

① *D* 是回转窑的有效直径。

从表 8.9-8 可以看出预热器（或立波尔窑的加热机）的破坏因素是物料的磨损和碱的硫酸盐及氯化物的侵蚀，进料端、预热带和分解带主要是物料研磨，过渡带、烧成带受到温度负荷高熟料熔体的高温侵蚀及温度的波动对窑衬的破坏是主要因素，冷却带受到已固化熟料的研磨和冲击及温度波动带来的破坏。按以上分析传统窑的耐火材料配置见表 8.9-9 所示。

表 8.9-9　传统水泥窑用耐火材料的配置

工艺部位	材料品种	立波窑内各部位长度	干法窑内各部位长度		湿法窑内部各部位长度	
			带篦式冷却机	带筒式冷却机	带篦式冷却机	带筒式冷却机
燃烧器	高铝质耐火浇注料					
卸料端	高铝质耐火浇注料、高铝质砖	-1*D*	-1*D*	-1.5*D*	-1*D*	1～1.5*D*
烧成带	碱性砖、高铝质砖	4*D*	4*D*	4～5*D*	4～5*D*	4～5*D*
过渡带	高铝质砖	2D	3D	3D	3D	3D

续表 8.9-9

工艺部位	材料品种	立波窑内各部位长度	干法窑内各部位长度		湿法窑内部各部位长度	
			带篦式冷却机	带筒式冷却机	带篦式冷却机	带筒式冷却机
分解带	高铝质砖	2*D*	2*D*	2*D*	2*D*	2*D*
预热部位	工作层用黏土砖、耐碱砖、隔热层用隔热砖	6*D*	6*D*	6*D*	14~25*D*	14~25*D*
进料端	耐火浇注料、黏土砖	-1 m	-1 m	-1 m	-1*D*	-1*D*
链带	高铝质耐磨砖、耐火浇注料	—	—	—	10~15*D*	-10~15*D*
冷却机中温区	黏土砖	2/3L	2/3L	2/3L	2/3L	2/3L
冷却机高温区	碳化硅复合砖、高铝质耐磨砖	1/3L	1/3L	1/3L	1/3L	1/3L

注：*D* 为窑筒体钢板的有效内径，m。

表 8.9-9 中 *D* 表示回转窑钢板筒体的有效内径，*L* 表示冷却机内砌筑耐火衬里部位的有效长度。高铝质浇注料指 $Al_2O_3 \geq 70\%$ 的高铝质高强耐火浇注料和钢纤维增强耐火浇注料等；高铝质砖包括磷酸盐结合高铝质砖、抗剥落高铝砖、化学结合（特种）高铝砖等；碱性砖主要包括普通镁铬砖、半直接结合镁铬砖、中档尖晶石砖等；隔热砖主要指高强硅藻土砖、耐碱隔热砖等。

3.1.2 新型干法水泥窑用耐火材料

（1）大型新型干法水泥窑对耐火材料的要求

20 世纪 70 年代初大型预分解水泥窑问世之初，这种窑型并未在实际生产中表现出明显的技术优越性，主要原因是运转率低。造成预分解窑运转率低的原因除了设备故障因素外，主要是窑各部位的耐火材料不能满足要求，经常由于耐火材料需要更换维修而被迫停窑。预分解水泥窑与传统水泥窑比较对耐火材料的要求更高。

1）窑温提高对耐火材料的破坏加剧　大型预分解窑使用热回收率在 60% 以上的高效篦式冷却机和一次风量比例较少的多风道喷煤嘴。二次风温可达 1 150℃，多风道喷煤嘴由于一次风量少，在高的二次风温条件下，火焰温度提高很多，窑尾烟气达 1 100℃、出窑筒熟料温度达 1 400℃。使得窑门罩、窑口、冷却带、烧成带、过渡带、分解带、冷却机等部位的工作温度远高于传统窑的相应部位。窑温的提高不仅对相应部位的耐火材料提出了更高耐火要求，而且由于温度的提高加剧了窑料对耐火材料的化学侵蚀，用于传统窑相应部位的耐火材料在预分解窑上的寿命急剧下降，不能满足使用要求。例如，大型预分解窑的烧成带正火点应采用高温性能更好的直接结合镁铬砖或直接结合无铬碱性砖，烧成带正火点前后两侧可采用与正火点相同的砖或视具体情况采用半直接结合碱性砖。过渡带主要使用方镁石-尖晶石砖等。用于传统窑上述部位的普通镁铬砖、普通镁铝砖在大型预分解窑上已不适用。

2）碱及硫、氯等挥发性组分侵蚀严重　由于预分解窑充分利用余热预热进入预热器的生料，碱的硫酸盐和氯化物挥发，凝聚反复循环，使得这些组分在窑中富集。与原始生料比在最热级预热器的窑料中 R_2O 增加 5 倍、SO_3 增加 3~5 倍、Cl^- 增加 80 倍以上，相应部位的窑气中这些组分的含量也大为增加，从而使耐火材料表面温度为 800~1 200℃ 的部位包括预热器最热的两级、分解炉、上升烟道、喂料斜坡和窑筒后部甚至窑门罩和冷却机热端所用的黏土砖和普通高铝砖受到来自窑料和窑气碱化合物的侵蚀，形成膨胀性矿物。与含 $Al_2O_3 > 80\%$ 的砖形成 β-刚玉 $(K, Na)_2O \cdot 11Al_2O_3$ 或当含碱更高时甚至形成铝酸碱 $(K, Na)_2O \cdot Al_2O_3$。与含 30%~80% Al_2O_3 的砖形成钾霞石 KAS_2、钠霞石 NAS_2、白榴石 KAS_4 等长石组矿物。上述新矿物均在砖体内膨胀：β-刚玉膨胀 17%、长石组矿物膨胀更烈最高可达 45%，导致砖结构疏松、砖面层剥落，此现象称为"碱裂"。并且硫、氯等挥发物在上述部位的耐火材料表面形成 $2C_2S \cdot CaCO_3$、$2C_2S \cdot CaSO_4$、$2CaSO_4 \cdot K_2SO_4$ 等结皮的特征矿物，黏附窑料形成结皮，影响和干扰窑的正常运行。因此在预分解窑工作温度 800~1 000℃ 的所有部位都应采用系列耐碱蚀的半酸性黏土质砖和浇注料（耐碱黏土砖和耐碱浇注料），在上升烟道可使用耐碱、抗结皮、抗剥落的特种高铝砖，在窑门罩等温度高的部位可采用荷重软化温度大于 1 500℃ 的烧结高铝砖或磷酸盐结合高铝砖。

耐碱砖与耐碱浇注料属于半酸性黏土制品，Al_2O_3 含量 < 30%。窑料和窑气中的碱盐与 Al_2O_3 < 30% 的半酸性黏土材料形成低熔点的正长石（KAS_6）和钠长石（NAS_6），低熔点的长石可在砖面上形成保护性釉层，封闭了碱盐向砖内渗透的孔道，从而提高了耐碱性。但是正长石在 1 150℃ 就分解散裂，故这种材料在 1 150~1 200℃ 以上温度下就因不耐煅烧而发生热面层的熔蚀，所以耐碱黏土砖的安全使用温度应在 1 150~1 200℃ 以下。如要求较高的使用温度只有改用其他耐碱性较强的材料，为了提高耐碱材料的使用温度通常采用加入高铝骨料的办法，但其基质部分仍必须控制 Al_2O_3/SiO_2 之比不大于 0.54，也就是控制其化学组成在耐碱性较好的半酸性黏土质的范围内，当配料适当时这类耐碱材料的安全使用温度可提高到 1 400~1 500℃。

3）预分解窑单位产量提高，窑筒转速加快，加剧了耐火材料应力破坏，预分解窑较之相同直径的传统窑产量提高 3 倍以上，窑的转速达到 3~4 r/min 是传统窑转速 3~4 倍。窑筒高速转动不但机械应力大为增加，且由于窑衬每转 1 周所受到的周期性温差的频率的增加使得造成热冲击的热应力破坏也同时加剧。所以预分解窑耐火材料所受到的综合应力破坏效应比传统窑大的多，为此必须要求预分解窑的窑衬在冷态和热态情况下均要有足够的强度，在窑的运转过程中要有足够的整体稳定性和更好的抗热震性。在耐火材料的制造和窑衬设计中都要保证更严格的精确度和更高的施工砌筑质量。

4）窑的直径加大，保护性窑皮的稳定性差　由于预分解窑向着大型化发展，窑筒的直径不断增大，4 000 t/d 窑直径达 4.7 m。我国已有 7 000 t/d 和 10 000 t/d 的预分解窑问世，窑的直径更大。窑直径的加大又加之窑速加快，机械振动加剧，因而作为高温带窑衬的保护性窑皮更易脱落，不易补挂，所以要求用于高温带的耐火材料除要有更耐高温熟料侵蚀及更好的热震稳定性外，还需有更易黏挂窑皮的性能。

5）窑系统结构复杂，要求高的节能效果　预分解窑由预热系统、回转窑和冷却机系统组成，结构远较传统窑复杂，对耐火材料而言首先是砖型复杂，计有 80~100 种之多，这就要求耐火材料在生产、运输、保管、砌筑等环节要加强管理，并且对砖型的设计要简单化、规范化，尽量减少特异型制品，特别对预热系统避免采用过于复杂的砖型，这样做可以减少特异型砖生产和砌筑的困难，降低砖的成本和整体造价。为此在砖型难于处理的部位需要大量采用不同品

种的耐火浇注料来代替特异型砖，所以需要有适用于各部位的不同性能的多种浇注料如刚玉质、高铝质、耐碱及轻质、超轻质等不同品种的系列浇注料。

预分解窑由于余热被充分利用和大量采用多种隔热材料降低设备的表面散热损失，因此其节能效果十分明显，表8.9-10列出了不同窑型的热耗。

表8.9-10 不同水泥窑型的生产能力及热耗

窑生产方式	窑径/m	生产能力/（吨熟料/日）	热耗/（kJ/吨熟料）
干法	3.75	520	5 596.3
半干法	4.00	996	4 045
湿法	4.00	650	6 219
新型干法	4.00	2 000	3 600

预分解窑所采用的隔热材料有使用温度为1 000℃和650℃的高温型硅酸钙板和普通型硅酸钙板。硅酸钙绝热材料是以硅质原料（硅砂或硅藻土等）及石灰为主要原料经水热合成反应成为硅酸钙浆体，经压滤成型、干燥而制得，且有优良的绝热性能，热导率很低［300℃时小于0.1W/（m·K)］。普通型（Ⅰ型）的主要矿物成分为托勃莫来石($6CaO\cdot5SiO_2\cdot H_2O$)最高使用温度650℃。高温型（Ⅱ型）主要矿物成分为硬硅钙石（$6CaO\cdot5SiO_2\cdot H_2O$）最高使用温度1 000℃。除硅酸钙绝热制品外还大量采用硅藻土砖、轻质黏土砖、轻质高铝砖、耐碱隔热砖、耐火纤维和轻质浇注料等多种类隔热材料。

(2) 预分解窑耐火材料的配置

预分解水泥窑按照其产量规模可分为两类：小型预分解窑（产量700～1 500 t/d）和大中型预分解窑（2 000～4 000 t/d及以上）。

1) 700～1 500 t/d新型干法窑的耐火材料配置 耐火材料配置见表8.9-11。由于其窑型较小，热负荷相对大型窑较低，耐火材料的配置原则应以选用中挡材料为主，既可满足使用要求又可降低筑炉成本。

① 燃烧器、前后窑口均可采用高铝质低水泥用量型浇注料；

② 烧成带可采用半直接结合镁铬砖；

③ 分解带、窑门罩及上下过渡带所用高铝质砖以磷酸盐结合高铝质砖为主；

④ 冷却机以磷酸盐结合高铝质砖及抗剥落高铝砖为主；

⑤ 预热器系统以普通耐碱砖和普通耐碱浇注料为主。

表8.9-11 700～1 500 t/d新型干法窑耐火材料的配置

工艺部位		工作层材料	隔热层材料
燃烧器		高铝质耐火浇注料	—
预热器及联接管道		普通耐碱砖	硅酸钙板、硅藻土砖、轻质浇注料
分解炉		抗剥落高铝砖、耐碱砖、耐碱浇注料	硅酸钙板、硅藻土砖、轻质浇注料
三次风管		高强耐碱砖、耐碱浇注料	硅酸钙板、硅藻土砖、轻质浇注料
篦式冷却机		高铝质砖、黏土砖、碳化硅复合砖、耐碱浇注料	硅酸钙板、硅藻土砖、轻质浇注料
窑门罩		高铝质砖、高强耐火浇注料	硅酸钙板、硅藻土砖、轻质浇注料
回转窑	前后窑口	高铝质浇注料、高铝质砖	—
	上、下侧过渡带	抗剥落高铝砖、化学结合（特种）高铝砖	—
	烧成带	碱性砖、优质磷酸盐结合高铝砖	—
	分解带	磷酸盐结合高铝砖、抗剥落高铝砖	—
	预热带	耐碱隔热砖、黏土砖	—

2) 2 000～4 000 t/d及以上大中型预分解窑耐火材料配置 耐火材料配置见表8.9-12

表8.9-12 2 000～4 000 t/d新型干法窑耐火材料的配置

工艺部位		工作层材料	隔热层材料
燃烧器		刚玉质耐火浇注料	—
预热器及联接管道		普通耐碱砖、耐碱浇注料	硅酸钙板、硅藻土砖、轻质浇注料
分解炉		抗剥落高铝砖、耐碱砖、耐碱浇注料	硅酸钙板、硅藻土砖、轻质浇注料
三次风管		高强耐碱砖、耐碱浇注料	硅酸钙板、硅藻土砖、轻质浇注料
篦式冷却机		碳化硅复合砖、抗剥落高铝砖、高铝质浇注料、高铝质砖	硅酸钙板、硅藻土砖、轻质浇注料
窑门罩		抗剥落高铝砖、高铝质浇注料	硅酸钙板、硅藻土砖、轻质浇注料
回转窑	前后窑口	刚玉质耐火浇注料、碱性砖、碳化硅复合砖	—
	上、下侧过渡带	碱性砖、抗剥落高铝砖	—
	烧成带	碱性砖	—
	分解带	碱性砖、抗剥落高铝砖	—
	预热带	抗剥落高铝砖、耐碱隔热砖、黏土砖	—

① 燃烧器及前窑口应采用刚玉质耐火浇注料；

② 烧成带应采用直接结合镁铬砖或其他高档碱性砖；

③ 过渡带可采用方镁石-尖晶石砖；

④ 窑门罩、分解带应以采用抗剥落高铝砖为主；

⑤ 冷却机热端应采用抗剥落高铝砖、高铝质耐火浇注料和碳化硅复合砖等。

3.1.3 水泥窑耐火材料的配套应用

(1) 耐火砖与耐火泥浆的匹配

耐火砖砌筑所需的泥浆（或火泥）在性质上和化学成分上应与所砌筑的耐火砖相匹配，不同材质的耐火泥浆不得混用。水泥窑系统耐火砖与常用的耐火泥浆列于表8.9-13。

表8.9-13 耐火砖与耐火泥浆的匹配

黏土砖	黏土质火泥
系列耐碱砖	耐碱火泥
系列高铝砖（含普通型、抗剥落型、磷酸盐结合型及特种高铝砖）	高铝质火泥、磷酸盐结合火泥、PA-80型高铝质火泥
镁铬砖	镁铬质火泥、镁铁火泥
尖晶石砖	镁质及尖晶石质火泥
硅藻土砖	硅藻土火泥
硅酸钙板	专用胶结剂

(2) 水泥窑常用耐火材料的技术指标

1) 高铝质砖 高铝质砖分为化学结合高铝质砖和烧结高铝质砖两大类。化学结合高铝质主要包括磷酸盐结合高铝质砖、磷酸盐结合高铝质耐磨砖和化学结合（特种）高铝砖，化学结合高铝砖强度较高，热震稳定性好，但荷重软化温度较低，可适用于除拱顶部位外其它使用高铝砖的部位。烧结高铝质砖包括抗剥落高铝砖和普通高铝砖，抗剥落高铝砖由于在配料中引入了适量的 ZrO_2，在复相增韧的作用下较之普通高铝砖的抗剥落性大为提高。高铝质砖的性能列于表 8.9-14。

表 8.9-14 高铝质砖的主要性能

材料名称	常温抗压强度 /MPa	荷重软化温度 $T_{0.6}$/℃	热震稳定性（1 100℃-水）/次	相应标准
磷酸盐结合高铝砖	≥60	≥1 300	≥50	JC 350—93
磷酸盐结合高铝质耐磨砖	≥65	≥1 300	≥50	JC 350—93
抗剥落高铝砖	≥45	≥1 470	≥20	企业标准
化学结合(特种)高铝砖	≥60	≥1 450	≥20	企业标准
钢纤维增强增韧磷酸盐结合高铝砖 PZ-130	≥80	≥1 300	≥40	企业标准
钢纤维增强增韧磷酸盐结合高铝砖 PZ-135	≥80	≥1 350	≥40	企业标准
普通高铝砖 LZ-75	≥55	≥1 520	≥10	GB 2988—87
普通高铝砖 LZ-48	≥40	≥1 420	≥10	GB 2988—87

表 8.9-15 磷酸盐结合高铝质砖 JC/T 350 所规定的技术指标

化学成分项目			指标			
			P		PA	
			一等品	合格品	一等品	合格品
化学成分	Al_2O_3/%	≥	75		77	
	Fe_2O_3/%	≤	3.2		3.2	
	CaO/%	≥	0.6		0.6	
常温耐压强度/MPa		≥	70	60	75	65
体积密度/g·m^{-3}		≥	2.7	2.65	2.75	2.70
荷重软化温度 $T_{0.6}$/℃		≥	1 350	1 300	1 300	1 250
耐火度/℃		≥	1 780			

注：P 磷酸盐结合高铝砖；PA 磷酸盐结合高铝质耐磨砖。

2) 碱性砖 水泥窑用碱性砖主要包括镁铬质、镁铝质、镁白云石质、镁锆质等，按产品的档次又可分为直接结合、半直接结合和普通三类。

直接结合的首要条件是需采用高纯原料，要求原料中 SiO_2 含量要低，砖中形成的硅酸盐数量要少，不能形成连续相，以弧岛形式存在，砖中的颗粒间靠方镁石-方镁石、方镁石-尖晶石的直接结合。由于原料纯度高不易烧结，所以采用高压成型（成型压强不小于 150 MPa）并在 1 700～1 800℃条件下高温烧成。直接结合砖具有优越的高温性能。

普通碱性砖中含有较高的 SiO_2（一般大于 4%），形成的硅酸盐数量较多存在于方镁石和尖晶石之间成为连续相，所以亦称硅酸盐结合。普通碱性砖的机械强度及高温性能均较差，主要用于中小型水泥窑的高温带。

半直接结合碱性砖处于普通碱性砖和直接结合碱性砖之间，采用中档原料如中档镁砂（MgO 含量 95%），中档尖晶石（铝矾土合成尖晶石）等，其性能虽不如直接结合碱性砖但成本较低，适用于中型窑的高温带。

碱性砖的主要性能列于表 8.9-16。

表 8.9-16 碱性砖的主要性能

材料名称	常温抗压强度/MPa	荷重软化温度 $T_{0.6}$/℃	热震稳定性 /次	相应标准
直接结合镁铬砖	≥40	≥1 600	1 100℃～水，≥4	JC 497—92
半直接结合镁铬砖	≥35	≥1 550	1 100℃～水，≥3	企业标准
普通镁铬砖	≥30[①]	≥1 530	1 100℃～水，≥4*	GB 2277—87
化学结合不烧镁质	≥60	≥1 450	1 100℃～水，≥4	企业标准
白云石砖	≥50	≥1 650	950℃～风，30	—
尖晶石砖	≥40	≥1 650	1 100℃～水，≥6	企业标准
特种镁砖[②]	≥45	≥1 650	950℃～风，≥30	—

① GB 2277—87 规定常温抗压强度不小于 24.5 MPa，无热震稳定性指标要求。表内该两项指标为本规程的要求。

② 含锆或不含锆的各类特种镁砖的性能，仅提出基本要求，由水泥厂与耐火材料厂在合同中作具体规定。

镁铬砖按 Cr_2O_3 的含量不同又分为多种牌号详见 JC 497 和 GB 2277，水泥窑常用的镁铬砖含 Cr_2O_3 一般为 6%～9%，JC 497《建材工业窑炉用直接结合镁铬砖》行业标准对技术性能的要求见表 8.9-17。

3) 系列耐碱砖 主要用于新型干法窑预热系统的系列耐碱砖包括普通耐碱砖、高强耐碱砖、耐碱隔热砖和拱顶用型耐碱砖，技术性能的要求见表 8.9-18。

表 8.9-17 镁铬砖行标 JC/T 497 规定的技术指标

项目		性能指标				
		DMC-12	DMC-9-B	DMC-9-A	DMC-6	DMC-4
MgO/%	≥	60	70	70	75	80
Cr_2O_3/%	≤	12	9	9	6	4
SiO_2/%	≤	3.2	3.0	2.8	2.8	2.5
显气孔率/%	≤	1.9	19	19	18	18
体积密度/g·cm^{-3}	≥	3.000	2.980	2.980	2.950	2.930
常温耐压强度/MPa	≥	35	40	40	40	40
0.2 MPa 荷重软化开始温度/℃	≥	1 580	1 580	1 600	1 600	1 600
热震稳定性（1 100℃～水冷）/次	≥	4	4	4	4	4
热膨胀率[①]		由生产厂定期检测，并提供给客户				

① 不作为判定指标。

表 8.9-18 系列耐碱砖主要成分和主要性能

材料名称	Al_2O_3 含量/%	常温抗压强度/MPa	荷重软化温度 $T_{0.6}$/℃	耐碱性	相应标准
普通耐碱砖	25～30	≥25	≥1 250	一级	JC 496-92
高强耐碱砖	25～30	≥60	≥1 200	一级	企业标准
耐碱隔热砖	25～28	≥15	≥1 200	一级	企业标准
拱顶用型耐碱砖	30～35	≥30	≥1 280	一级	企业标准

注：耐碱性试验方法参照 GB 10696—89。

普通耐碱砖行业标准 JC/T 496《水泥窑用耐碱砖》对制品的技术性能要求见表 8.9-19。

表 8.9-19 普通耐碱砖技术指标

项目		指标
Al_2O_3/%		25～30
SiO_2/%		60～70
Fe_2O_3	≤	2.0
显气孔率/%	≤	25
常温耐压强度/MPa	≥	20
重烧线变化（1 350℃，2 h）/%		+0.1～−1.0
热震稳定性（1 100℃～水冷）	≥	10
耐碱性（1 100℃，24 h）		合格

4）耐火浇注料及低水泥型耐火浇注料　耐火浇注料属无定形耐火材料，是由耐火材料制成颗粒料、粉料和适当结合剂、外加剂所组成。

使用时加入适量水进行搅拌，使其成为具有良好流动性的物料，然后浇注到应用的部位，成型并养护。与耐火制品比较由于生产工艺简单灵活，特别适用于结构复杂的部位以代替制作复杂、砌筑繁难的特异型耐火砖。近年来由于低水泥型耐火浇注料技术的发展使得传统耐火浇注料中温（800～1 000℃）强度大幅度下降的这一弊病得以从根本上改善，浇注料的性能不断提高，因此在新型干法水泥窑上的应用量日趋扩大。

低水泥型耐火浇注料是国际上20世纪70年代开发的新型浇注料。以铝酸盐水泥为结合剂的浇注料，在升温使用过程中由于脱水造成强度下降，严重影响了使用性能，为避免水化产物脱水造成的强度下降应尽量降低浇注料的水泥含量。低水泥型耐火浇注料水泥用量应在5%以下，并加入适量的微细粉（约2 μm）以补足由于水泥量减少而造成的原始强度不足，通常采用硅灰或氧化铝微粉，同时加入减水剂和增塑剂，以保证在低用水泥量（6%以下）的条件下使浇注料有足够的流动度。低水泥型耐火浇注料强度高，且中温强度基本不下降，大大扩展了浇注料的应用领域。有时为了提高抗剥落性能，在浇注料中加入适量耐热钢纤维，对浇注料起到增韧作用。

① 刚玉质浇注料　以电熔刚玉为颗粒料以纯铝酸钙水泥为结合剂，其特点是耐高温性能好，主要用于大型窑燃烧器的保护层和前窑口。行业标准 JC/T 498《高强度耐火浇注料》对某些技术性能做出了相应的规定（表 8.9-20）。

表 8.9-20 刚玉质浇注料技术指标

项目		性能指标	
		优等品	一等品
Al_2O_3/% ≥		93	93
SiO_2/% ≤		0.5	1.0
CaO/% ≤		4.0	4.0
不同温度处理后抗压强度/MPa ≥	110℃	80	60
	1 100℃	100	70
	1 500℃	120	100
不同温度处理后抗折强度/MPa ≥	110℃	8	6
	1 100℃	9	7
	1 500℃	10	9

续表 8.9-20

项目		性能指标	
		优等品	一等品
线变化率/% ≥	1 100℃×3 h	0.5	±0.5
	1 500℃×3 h	0.5	±0.5
110℃体积密度/kg·m^{-3} ≥		2.9	2.9
耐火度/℃ ≥		1 800	1 800

② 高铝质浇注料　以煅烧高铝矾土为颗粒以纯铝酸钙水泥或高铝水泥为结合剂。具有高温性能较好，但售价比刚玉质浇注料为低的特点在水泥窑的窑门罩，冷却机及前后窑口用量较多。用于水泥窑的高铝质浇注料目前还没有行业标准，表 8.9-21 列出某企业的技术条件供参考。

表 8.9-21 高铝质耐火浇注料的性能

名称	常温抗压强度/MPa		常温抗折强度/MPa		线变化率	标准来源
	110℃烘干后	1 100℃烧后	110℃烘干后	1 100℃烧后	1 100℃烧后	
普通型	≥40	≥25	≥4	≥2.5	±0.4	企业标准
低水泥型	≥80	≥80	≥10	≥12	±0.4	企业标准

③ 钢纤维增强耐火浇注料　在高铝质浇注料中加入适量耐热钢纤维增韧，可提高抗剥落性，主要用于水泥窑前后窑口。行业标准 JC/T 499《钢纤维增强耐火浇注料》对技术性能做出了相应的规定（表 8.9-22）。

表 8.9-22 钢纤维增强耐火浇注料的技术要求

指标 \ 产品型号		普通类		高强类	
		FA	FC	FHA	FHC
AlO/% ≥		70	83	70	80
常温抗折强度/MPa ≥	110℃	9.0	9.0	10.0	12.0
	1 100℃	5.5	6.5	10.0	12.0
常温耐压强度/MPa ≥	110℃	70	70	70	80
	1 100℃	40	50	70	80
1 100℃～室温水极冷极热循环5次后抗折强度 ≥		4.5	5.5	5.0	5.0
1 100℃烧后线变化率/%		±0.4	±0.5	±0.4	±0.5

④ 耐碱耐火浇注料　耐碱浇注料是以半酸性黏土质材料为骨料和粉料，以铝酸盐水泥为结合剂及适当外加剂制成的具有耐碱性的浇注料，主要用于新型干法窑预热系统与耐碱砖配合使用或用于结构复杂的部位代替耐碱砖。

行业标准 JC 708《耐碱耐火浇注料》有关材料的技术要求见表 8.9-23。

表 8.9-23 耐碱浇注料的性能要求

产品等级	性能指标 \ 型号	耐碱性（最低等级）	抗压强度/MPa≥		抗折强度/MPa≥		3 h恒温线变化不超过1%的试验温度/℃
			110℃烘干	1 000℃烧后	110℃烘干	1 000℃烧后	
优等品	12D	一级	80	80	8.0	8.0	1 200
	$13D_1$	一级	100	100	10.0	10.0	1 300
	$13D_2$	一级	70	70	7.0	7.0	1 300
一等品	12	二级	40	20	5.0	2.5	1 200
	13	二级	40	20	5.0	2.5	1 300

⑤ 轻质耐碱浇注料　以低铝黏土质轻骨料、铝酸盐水

泥外加适量添加剂而制得，具有耐碱侵蚀和轻质隔热的双重功效，常用于新型干法窑预热系统窑衬的隔热层。行业标准 JC/T 807《轻质耐碱浇注料》中有关材料的技术条件见表 8.9-24。

表 8.9-24　轻质耐碱浇注料的性能要求

产品等级	型号	耐碱性（最低等级）	110℃烘干体积密度/kg·m⁻³≤	抗折强度/MPa≥ 110℃烘干	抗折强度/MPa≥ 1 000℃烧后	抗压强度/MPa≥ 110℃烘干	抗压强度/MPa≥ 1 000℃烧后	3 h恒温线变化不超过1.5%的试验温度/℃
优等品	Q-12D	一级	1 650	4.0	3.5	35	30	1 200
	Q-13D1	一级	1 700	4.0	3.5	40	35	1 300
一等品	Q-12	二级	1 600	2.5	—	25	—	1 200
	Q-13	二级	1 650	3.0	—	30	—	1 300

5）隔热材料　新型干法水泥窑由于大量采用隔热材料，使得表面温度和散热损失大大降低，既可节省大量能源、保护设备安全又可改善劳动条件。

隔热材料主要包括硅酸钙板、隔热砖和轻质浇注料等。水泥窑用硅酸钙制品为高温型（Ⅱ型），最高使用温度应达到 1 000℃，按体积密度可分为 230 kg/m³、200 kg/m³，此两个牌号的硅酸钙制品与国家标准 GB/T 10699《硅酸钙绝热制品》中的产品分类不同，后者按密度分别 270 kg/m³、220 kg/m³、170 kg/m³、140 kg/m³。

水泥窑常用的隔热材料性能列于表 8.9-25。GB/T 10699 对硅酸钙制品的技术要求列于表 8.9-26 供参考。

表 8.9-25　隔热材料的主要性能

材料名称及牌号	体积密度/kg·m⁻³	抗压强度/MPa	抗折强度/MPa	热导率/W·(m·K)⁻¹	最高使用温度/℃	相应标准
高温硅酸钙板Ⅰ-200	200	—	≥0.4	≤0.06（20℃）	1 050	企业标准
高温硅酸钙板Ⅰ-230	230	—	≥0.5	≤0.07（20℃）	1 050	企业标准
隔热砖 CB9	≤600	≥2.5	—	≤0.19（350℃）	900	企业标准
高强隔热砖 CB10	≤1200	≥9.8	—	≤0.32（350℃）	900	企业标准
高强硅藻土砖 CG-0.7a	≤700	≥2.5	—	≤0.20（300℃）	900	GB 3996—83
轻质浇注料 LT-10	≤1 000	≥3.0（110℃烘干后）	—	≤0.28（350℃）	1 000	企业标准
轻质浇注料 LT-9	≤900	≥2.5（110℃烘干后）	—	≤0.25（350℃）	900	企业标准
耐火纤维毡	130～220	渣球含量（>0.25 mm≤5%）	加热线收缩（1 150℃×6 h）≤4%		100	GB 3003—82

(3) 水泥窑窑衬设计及施工应注意的几个问题

1）尽量采用标准系列砖型　用于水泥窑的耐火砖砖型应尽量采用标准系列砖型，这样可以节省制作费用。磷酸盐结合高铝砖可采用 JC/T 350 标准中推荐的砖型及尺寸（见表 8.9-27）。

用于窑内的碱性砖的砖型最好采用 GB/T 17912《回转窑用耐火砖形状尺寸》中规定的等中间尺寸为 71.5 mm 的砖型系列（即 B 型砖见表 8.9-28），其楔形面的平均宽 71.5 mm，单个质量约 8～7 kg。黏土砖和高铝砖可采用上述标准中 π/3 型系列，该砖型为等大端尺寸及楔形面大端尺寸均为 103 mm（见表 8.9-29）。

表 8.9-26　硅酸钙板的物理性能指标

产品类别		Ⅰ型 240 号	Ⅰ型 220 号	Ⅰ型 170 号	Ⅱ型 270 号	Ⅱ型 220 号	Ⅱ型 170 号	Ⅱ型 140 号
密度/kg·m⁻³		≤240	≤220	≤170	≤270	≤220	≤170	≤140
质量含湿量/%		≤7.5			≤7.5			
抗压强度/MPa	平均值	≥0.50		≥0.40	≥0.50		≥0.40	
	单块值	≥0.40		≥0.32	≥0.40		≥0.32	
抗折强度 MPa	平均值	≥0.30		≥0.20	≥0.30		≥0.20	
	单块值	≥0.24		≥0.16	≥0.24		≥0.16	
热导率/W·(m·K)⁻¹ 平均温度	373 K(100℃)	≤0.065		≤0.058	≤0.065		≤0.058	
	473 K(200℃)	≤0.075		≤0.069	≤0.075		≤0.069	
	573 K(300℃)	≤0.087		≤0.081	≤0.087		≤0.081	
	673 K(400℃)	≤0.100		≤0.095	≤0.100		≤0.095	
	773 K(500℃)	≤0.115		≤0.112	≤0.115		≤0.112	
	873 K(600℃)	≤0.130		≤0.130	≤0.130		≤0.130	

表 8.9-27　磷酸盐结合高铝质砖砖型系列　mm

砖型	砖号	适用窑内径/m	尺寸 l	尺寸 h	尺寸 a	尺寸 b	a-b	每砌一圈用砖数块	每砌 1 m 用砖数块
	P11	1.1～1.5	198	100	71	60	11	49～67	244～334
	P16	1.6～1.9	198	120	80	69	11	73～87	365～435
	P20	2.0～2.4	198	150	81	70	11	78～94	390～470
	P25	2.5～2.9	198	150	90	80	10	88～101	440～505
	P30	3.0～3.2	198	180	92	81	11	103～110	515～550
	P33	3.3～3.5	198	180	83	74	9	125～133	625～665
	P36	3.6～3.9	198	180	100	90	10	113～123	565～615
	P40	4.0～4.2	198	200	90	81	9	140～147	700～735
	P43	4.3～4.5	198	200	97	88	9	139～146	695～730
	P46	4.6～4.9	198	200	92	84	8	157～164	785～820

注：砖号下标数表示窑内径尺寸。

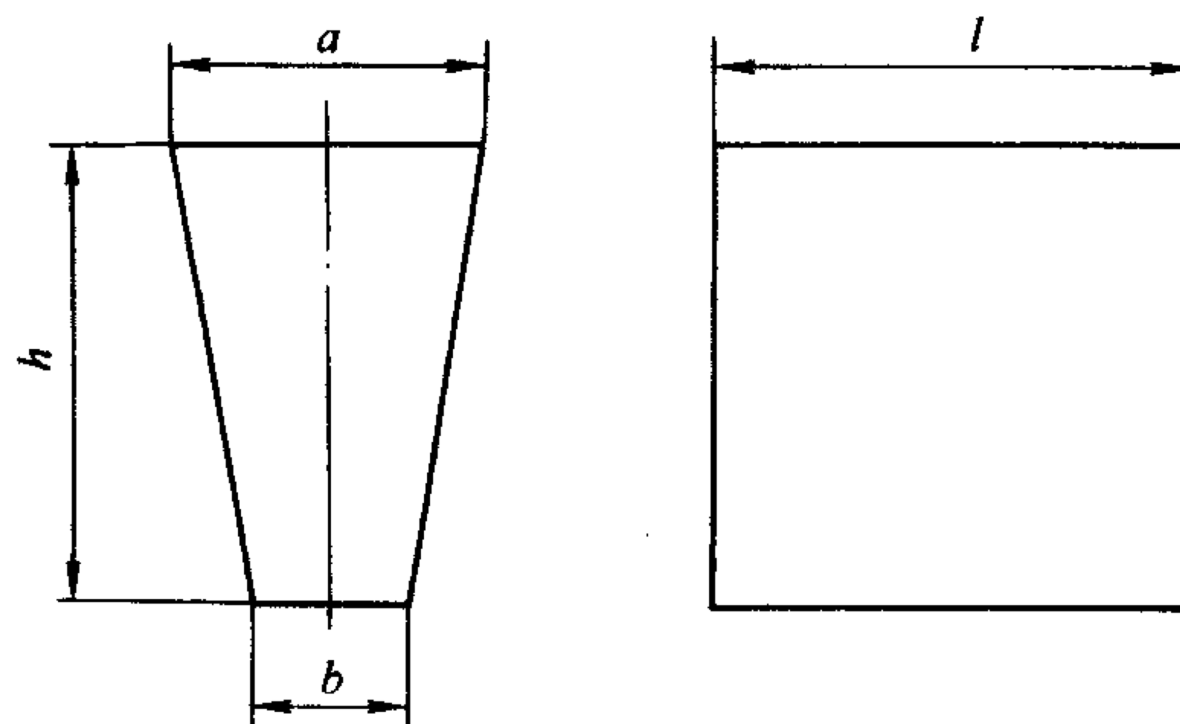


图 8.9-15　回转窑专用厚楔形砖

表 8.9-28　等中间尺寸 71.5 mm 回转窑用砖（图 8.9-5）

砖号	尺寸/mm h	尺寸/mm a/b	尺寸/mm l	外直径 D_0/mm $D_0=\frac{2(a+\delta_0)h}{a-b}$ $\delta_0=1$ mm	外直径 D_0/mm $\delta_0=2$ mm	每环极限块数 $K_0=\frac{2\pi h}{a-b}$	体积/cm³
B216	160	78.0/65.0	198	1 944.6	1 969.2	77.332	2 265.1
B416		75.0/68.0		3 474.3	3 520.0	143.616	
B218	180	78.0/65.0	198	2 187.7	2 215.4	86.998	2 548.3
B318		76.5/66.5		2 790.0	2 826.0	113.098	
B418		75.0/68.0		3 908.6	3 960.0	161.568	
B518		74.5/68.5		4 530.0	4 590.0	188.496	
B618		74.0/69.0		5 400.0	5 472.0	226.195	

续表 8.9-28

砖号	尺寸/mm			外直径 D_0/mm $D_0=\frac{2(a+\delta_0)h}{a-b}$		每环极限块数 $K_0'=\frac{2\pi h}{a-b}$	体积 /cm³
	h	a/b	l	$\delta_0=1$ mm	$\delta_0=2$ mm		
B220	200	78.0/65.0	198	2 430.8	2 461.5	96.665	2 831.4
B320		76.5/66.5		3 100.0	3 140.0	125.664	
B420		75.0/68.0		4 342.9	4 400.0	179.520	
B520		74.5/68.5		5 033.3	5 100.0	209.440	
B620		74.0/69.0		6 000.0	6 080.0	251.328	
B222	220	78.0/65.0	198	2 673.9	2 707.7	106.331	3 114.5
B322		76.5/66.5		3 410.0	3 454.0	138.230	
B422		75.0/68.0		4 777.1	4 840.0	197.472	
B522		74.5/68.5		5 536.7	5 610.0	230.384	
B622		74.0/69.0		6 600.0	6 688.0	276.461	
B325	250	78.0/65.0	198	3 038.5	3 076.9	120.831	3 539.3
B425		76.5/66.5		3 875.0	3 925.0	157.080	
B525		75.0/68.0		5 428.6	5 500.0	224.40	
B625		74.5/68.5		6 291.7	6 375.0	261.80	
B725		74.0/69.0		7 500.0	7 600.0	314.16	

表 8.9-29 等大端尺寸 103 mm 回转窑用砖（图 8.9-5）

砖号	尺寸/mm			外直径 D_0/mm $D_0=\frac{2(a+\delta_0)h}{a-b}$		每环极限块数 $K_0'=\frac{2\pi h}{a-b}$	体积 /cm³
	h	a/b	l	$\delta_0=1$ mm	$\delta_0=2$ mm		
A	160	103/86.0	198	1 957.7	1 976.8	59.136	2 993.8
A		103/92.0		3 025.5	3 054.6	91.392	3 088.8
A		103/94.5		3 915.3	3 952.9	118.272	3 128.4
A		103/96.5		5 120.0	5 169.2	154.663	3 160.1
A		103/98.3		7 080.9	7 148.9	213.896	3 188.6
A	180	103/84.0	198	1 970.5	1 989.5	59.525	3 332.3
A		103/90.5		2 995.2	3 024.0	90.478	3 448.2
A		103/93.5		3 941.1	3 979.0	119.050	3 501.6
A		103/95.5		4 992.0	5 040.0	150.797	3 573.3
A		103/97.0		6 240.0	6 300.0	188.496	3 564.0
A		103/97.7		7 064.2	7 132.1	213.392	3 576.5
A	200	103/82.0	198	1 981.0	2 000.0	59.840	3 663.0
A		103/89.0		2 971.4	3 000.0	89.760	3 801.6
A		103/92.5		3 961.9	4 000.0	119.680	3 870.9
A		103/94.7		5 012.0	5 060.2	151.402	3 914.5
A		103/96.2		6 117.7	6 176.5	184.800	3 944.2
A		103/97.0		6 933.3	7 000.0	209.440	3 960.0
A		103/97.8		8 000.0	8 076.9	241.662	3 975.8
A	220	103/88.0	198	3 050.7	3 080.0	92.154	4 160.0
A		103/91.5		3 979.1	4 017.4	120.200	4 236.2
A		103/94.0		5 084.4	5 133.3	153.589	4 290.7
A		103/95.5		6 101.3	6 160.0	184.307	4 323.3
A		103/96.5		7 040.0	7 107.7	212.662	4 345.1
A		103/97.3		8 028.1	8 105.3	242.510	4 362.5
A	250	103/90.0	198	4 000.0	4 038.5	120.831	4 776.8
A		103/92.7		5 048.5	5 097.1	152.505	4 843.6
A		103/94.5		6 117.7	6 176.5	184.800	4 888.1
A		103/95.5		6 933.3	7 000.0	209.440	4 912.9
A		103/96.5		8 000.0	8 076.9	241.662	4 937.6

2）回转窑衬砖高度的选择　回转窑内耐火砖的高度即砌筑后窑衬的厚度应选择的适宜，否则会影响窑的正常运转或窑衬寿命。按通常经验建议以窑直径为基选择的适宜高度见表 8.9-30。

表 8.9-30 衬砖的高度（厚度） mm

窑筒内径	3 000 ~ 3 600	3 600 ~ 4 200	4 200 ~ 5 200	
碱性砖	180 ~ 200	200 ~ 220	220 ~ 230	
高铝砖	150 ~ 180	180 ~ 200	200 ~ 220	
黏土砖	150 ~ 180	180 ~ 200	180 ~ 200	
冷却筒内径	2 000	2 500	3 000	4 000
高砖	160 ~ 180	200 ~ 220	220 ~ 240	250 ~ 260
低砖	120 ~ 140	160 ~ 180	180 ~ 200	200 ~ 220
扬料装置区衬砖	100	120	150	150

3）膨胀缝的预留　回转窑筒内的耐火衬里的膨胀缝留设是为了减少因耐火砖受热后膨胀所造成的应力。高温带用的碱性砖热膨胀系数较大，因此常在砖衬的径向砖缝（即每圈砖圈内砖面间的砖缝也称平缝）中充填 1 mm 厚的钢板或火泥，作为耐火砖在每圈中热膨胀的缓冲层。火泥的流动性和压缩性都较好，实践证明用火泥砌筑的窑衬寿命较长，即使砖衬中有个别砖位置发生倾斜，也会减少掉砖的危险。窑筒内的碱性砖每圈之间的环缝应为 2 mm 宽，通常用纸板间隔，升温后纸板烧掉，成为缓冲和调整砖衬沿窑长方向热膨胀的空隙。窑筒内的非碱性砖部位如高铝砖、黏土砖可用不大于 1 mm 灰缝的火泥砌筑，可不留环缝间隙，也可不用火泥使砖与砖直接接触。

在水泥窑中不动部位如窑门罩、烟室、预热系统等处，大面积墙体也应预设膨胀缝。在每层托砖板承托的墙体段节的顶部与上一层托砖板相连接的地方需设置横向的膨胀缝，在缝中充填能耐该部位工作温度的耐火纤维；墙体上纵向的膨胀缝宽度一般不超过 10 mm，相邻两道纵向膨胀缝的间距要根据材料的热膨胀系数经过计算才能确定。圆形墙一般可不设置纵向缝。表 8.9-31 列出了对砖缝尺寸的建议，供参考。

4）挡砖圈的结构　回转窑有 3% ~ 4% 的倾斜度，包括窑皮在内的沉重的窑衬在回转窑运转中形成向前窑口的强大推力，对前窑口的耐热钢护口板造成强大的破坏力，同时也对耐火砖造成挤压破坏。

为了减少窑衬推力的破坏，在较大型的窑筒内距前窑口仅几圈砖的部位设置一道挡砖圈，即可起到对窑衬的止推作用又可起到加固窑体防止其变形的作用。挡砖圈高约 40 mm 由若干块扇形钢板组成，焊接在窑体上。在窑的后部视窑的长度和工况条件可设置若干道挡砖圈，但数量力求减少，大体上相邻两道挡砖圈的距离不应小于 10 m，但在距轮带和大齿轮中心线 4 m 内不得设置挡砖圈，在烧成带和过渡带要求窑皮稳定存在的部位也不得设置挡砖圈。挡砖圈与所配用的挡砖的配置示意见图 8.9-16。

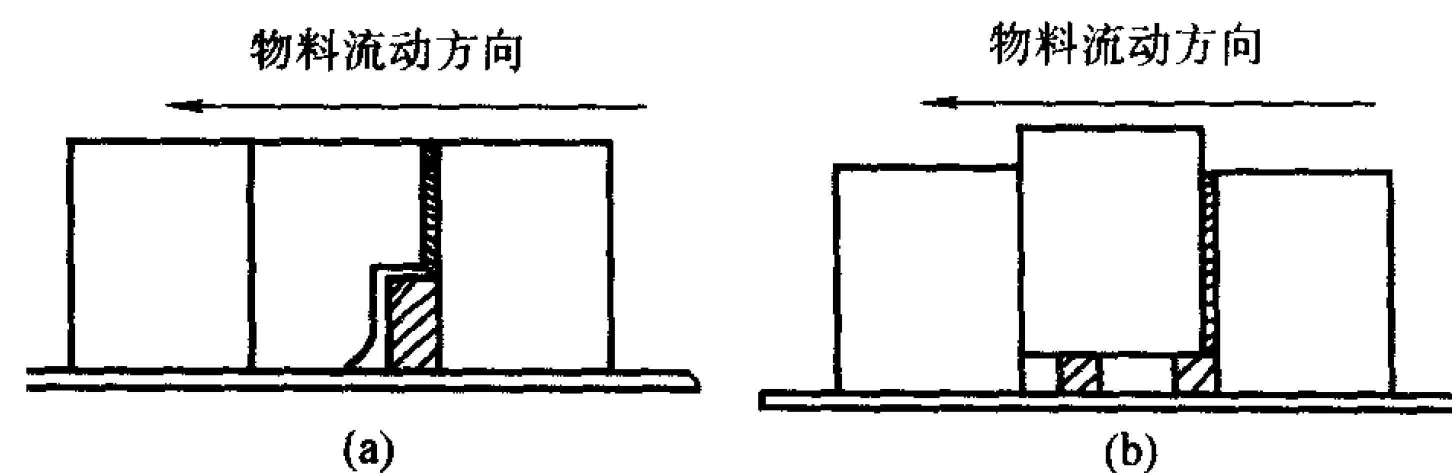


图 8.9-16 挡砖圈和所配挡砖的形式

图 8.9-16 有两种形式的挡砖圈和所配置的挡砖。显然（b）种为好，它既可以有效地保护挡砖圈不受热窑气的侵袭，并可用标准型的砖作为挡砖，避免了另行加工挡砖，减少了异型砖。挡砖材质以高铝质为佳（因其强度较高）。

5）灰缝　耐火砖的砌筑采用火泥砌缝。拱顶和圆筒衬里宜采用环缝砌筑，直墙和斜面宜采用环缝砌筑，窑筒的耐

火衬里必须确保砖环与筒体同心，并紧贴筒体。火泥浆应饱满。灰缝的大小见表8.9-31。

表8.9-31 对耐火隔热衬里砖缝大小的建议

设备名称	工艺部位或砌筑方法	允许砖缝宽度/mm
回转窑	湿砌	≤2
	干砌	依设计规定
篦式冷却机		≤2
筒式冷却机	单筒	≤1.5
	多筒	≤1.0
预热器		≤2
分解炉		≤2
三次风管及连接管道		≤2
隔热砖		≤3
窑门罩	墙	≤2
	顶	≤1.5
热风炉		≤2

玻璃熔窑主要包括平板玻璃窑、日用玻璃窑和电真空玻璃窑等。玻璃熔窑在20世纪70年代以后在提高生产效率、产品质量和节省能源等方面得到了很快的发展。以平板玻璃熔窑为例，大型浮法玻璃窑技术先进不但玻璃产品质量好而且能耗低、窑龄长，与传统玻璃窑的技术对比见表8.9-32。

表8.9-32 传统玻璃熔窑与大型浮法玻璃熔窑技术指标对比

项目	传统窑	浮法窑
熔化率/t·$(m^2\cdot d)^{-1}$	1.2~1.6	2.3~2.5
热耗/（千焦/千克玻璃液）	12 000	7 000
窑龄/年	2.5-3.0	>5
蓄热室形式	上升烟道型	箱型
玻璃质量	差	好

浮法玻璃窑与传统玻璃窑相比，除采用了全保温措施及先进的燃烧技术外，窑体结构也有很大改进，对耐火材料的要求也相应提高，要求多品种的优质材料合理配套使用才能满足正常运转的要求。表8.9-33列出了熔窑各部位推荐使用的耐火材料。

3.2 玻璃窑用耐火材料

表8.9-33 玻璃熔窑各部位推荐使用的耐火材料

结构部位			耐火材料
熔化部	投料口L型吊墙		熔铸33#锆刚玉砖、烧结锆莫来石砖、优质硅砖
	碹顶		优质硅砖
	胸墙		熔铸33#锆刚玉砖、熔铸β-Al_2O_3砖、优质硅砖
	池壁		熔铸33#锆刚玉砖、熔铸36#锆刚玉砖、熔铸41#锆刚玉砖
	拐角		熔铸41#锆刚玉砖
	小炉底版、斜碹、侧墙		熔铸33#锆刚玉砖、优质硅砖
	小炉口		熔铸33#锆刚玉砖、熔铸β-Al_2O_3砖
	池低		熔铸33#锆刚玉砖、烧结锆莫来石砖、锆莫来石捣打料、锆刚玉捣打料、黏土大砖、低气孔黏土砖
	卡脖分隔		优质硅砖、烧结锆莫来石砖、硅线石砖
蓄热室	碹顶		优质硅砖
	侧墙		优质硅砖、直接结合镁铬砖、镁橄榄石砖、尖晶石砖、低气孔率黏土砖
	格子体	上段	含MgO 98%、MgO 97%高纯镁砖、MgO 95%高纯镁砖、熔铸β-Al_2O_3砖、熔铸锆刚玉砖、锆莫来石砖
		中段	熔铸锆刚玉砖、直接结合镁铬砖、镁橄榄石砖、镁锆砖、尖晶石砖
		下段	低气孔率黏土砖、熔铸锆刚玉砖
	炉条		低气孔率黏土砖、熔铸33#锆刚玉砖
冷却部	碹顶		BG-96硅砖、优质硅砖
	胸墙		BG-96硅砖、优质硅砖
	池壁		熔铸α-βAl_2O_3砖、熔铸33#锆刚玉砖
	池底		熔铸α-βAl_2O_3砖、黏土大砖
	人口平碹		熔铸β-Al_2O_3砖、BG-96硅砖
流道和流槽	流道		熔铸α-βAl_2O_3砖
	闸板		熔融石英砖
	唇砖		熔铸α-βAl_2O_3砖

3.2.1 熔化部用耐火材料

熔化部是玻璃熔窑中将玻璃配合料经高温熔化形成玻璃液并进行澄清的部位。在熔化部工作温度最高，耐火材料受到的玻璃液或碱性飞尘的高温侵蚀也最为严重。熔化部包括池底、池壁、胸墙、前后山墙、大碹等。

（1）池底

随着玻璃熔窑节能保温技术的采用，使得以前受到侵蚀破坏并不严重的熔窑池底侵蚀破坏随之加剧。以前熔窑的保

温差与池底接触的玻璃液黏度高、流动性差，因此对池底的耐火材料侵蚀轻微。熔窑采取保温措施及强化熔融以后，使池底的温度升高，玻璃液黏度减小流动性增强，不但对耐火材料侵蚀加剧而且很容易渗入结合差的砖缝，进入底层更加剧了池底的破坏。因此在池底的结构及耐火材料的选用上国内外均进行了大量的工作以使池底的安全性得到有效的提高。

目前池底耐火材料的配置用多层结构代替以往采用黏土大砖的单层结构取得了满意的效果，基本上避免了玻璃液沿砖缝的渗入，延长了池底的使用寿命。多层结构的池底现常用的配置方案是最上层（与玻璃液接触层）称为铺面砖，铺面砖以下为密封层，密封层下面为黏土大砖、以下为保温层。

1）铺面砖　铺面砖的作用是直接抵抗玻璃液的侵蚀，一般采用抗侵蚀能力好的氧化法 33# 无缩孔熔铸锆刚玉砖，也可采用烧结锆刚玉砖和烧结莫来石砖。烧结锆刚玉砖（烧结 AZS 砖）是以锆英砂、工业氧化铝为原料经预合成后破碎、配料成型再经 1 600℃以上高温烧结而成，其矿物组成为斜锆石（m-ZrO_2）、莫来石（$A_3 \cdot S_2$）和刚玉（α-Al_2O_3），典型性能列于表 8.9-34。

表 8.9-34　烧结 AZS 砖性能

项　目		实测结果
化学成分/%	Al_2O_3	50.02
	ZrO_2	32.38
	SiO_2	15.94
	Fe_2O_3	0.18
显气孔率/%		13.70
体积密度/$g \cdot cm^{-3}$		3.34
荷重软化温度 $T_{0.6}$/℃		>1 650
耐压强度/MPa		247
静态下抗玻璃液侵蚀（1 300℃×36 h）	液面/mm·(24 h)$^{-1}$	0.30
	液下 1/2 处/mm·(12 h)$^{-1}$	0.32
接触玻璃液时气泡析出率（1 300℃×36 h）/%		1.92

2）池底密封层　密封层的主要作用是防止玻璃液及废玻璃回收料带入金属熔融物向下渗入和穿透池底。目前常用的密封层由三种材料组成：

① 基层—为锆刚玉质浇注料或捣打料，可以抵抗从铺面层渗入的玻璃液的侵蚀；

② 火泥—为锆刚玉质火泥铺于基层之上，作为基层与铺面砖的过渡层；

③ 泥浆—为锆刚玉质泥浆用于铺面砖的砖缝密封。

以上三种材料配合使用成为密封层可使得铺底砖接缝更加密封、铺底砖与基层间的过渡层能有效地抵制渗入玻璃的侵蚀、基层材料对渗入玻璃液的侵蚀有足够的抗蚀能力，防止了渗入的玻璃液做水平移动，从而起到保护作用。总之密封层的结构可使玻璃窑池底形成严密的整体。密封层用三种不定形材料的典型性能列于表 8.9-35。

3）池底黏土大砖　池底黏土大砖的作用是承载池底密封层和铺底砖，保持熔窑池底的稳定，一般厚为 300 mm。由于黏土大砖的尺寸较大（通常砖型为 900 mm×400 mm×300 mm），不能采用半干压成型，多用注浆、捣打或振动加压成型，再经烧成。

池底黏土大砖的排列方式为纵横直缝排列，沿窑长方向每隔 4 m 左右集中留一条膨胀缝，亦可均布留缝，窑宽方向一般为均布留缝，膨胀按 5‰考虑。

黏土大砖的性能要求按行业标准 YB/T 5108 有关规定执行，对砖外观尺寸的要求见表 8.9-36。

表 8.9-35　锆刚玉浇注料的理化性能

项目 \ 牌号		AZS50V	AZS06L	AZS04J
化学成分/%	Al_2O_3	49.49	49.75	49.75
	ZrO_2	29.02	30.99	31.54
	SiO_2	18.22	17.20	16.35
体积密度/$g \cdot cm^{-3}$		3.13	2.66	2.86
显气孔率/%		13.5	13.9	14.5
重烧线变化率 1 400℃/%		+0.6	−2.3	−1.6
110℃烘干抗折强度/MPa		11.5		12.1
1 100℃烧后抗折强度/MPa		38.4		35.8
110℃烘干抗压强度/MPa		86.4		87.5
1100℃烧后抗压强度/MPa		209.0		212.3
抗玻璃液侵蚀性能①		较好	较好	较好
气泡析出倾向		弱	弱	弱
成型用水量/%		4.5	9	11.5

① AZS50v 为基层材料，AZS04J 为砖缝密封料，AZS06L 为过渡层材料。

表 8.9-36　大型黏土砖技术要求　mm

项　目				指标	
				BN-40a	BN-40b
尺寸允许偏差	尺寸≤400			±1.5%	
	尺寸>400			±1%	
扭曲	长度≤400		≤	3	
	长度>400			1%	
缺棱、缺角深度	工作面			10	
	非工作面			15	
熔洞直径	工作面			3	
	非工作面			7	
裂纹长度	宽度<0.25			不限制	
	宽度 0.26～0.50	工作面		70（不超过 2 处）	
		非工作面		120（不超过 2 处）	
	宽度 0.26～0.50	工作面		不准有	
		非工作面		70（不超过 2 处）	

4）保温层　熔窑池底的保温层目前通常采用硅酸钙板，用专用黏结剂黏贴于黏土大砖的下底表面、垛砖之间的空隙中。

5）支承垛砖　池底黏土大砖下的支承垛砖采用低气孔黏土砖，砖垛宽度不应小于 150 mm。

（2）熔化部大碹用砖

熔化部大碹用砖采用优质硅砖。优质硅砖是相对于普通硅砖而言的，其特点是高温性能更好、有更高的高温结构强度，这是由于优质硅砖中残余石英少，鳞石英、方石英转化程度高，又由于采用高纯的原料杂质少因此砖中的玻璃相少。鳞石英、方石英与石英比较相对密度较低，因此鳞石英与方石英的转化程度可用砖的密度衡量，普通硅砖的密度应为 2.38 g/cm^3 以下而优质硅砖的密度应在 2.34 g/cm^3 以下，

且要求 SiO_2 含量96%，杂质含量（熔融指数）低。

SiO_2 在常压下有七个变体和一个非晶形变体，即 β-石英、α-石英、γ-鳞石英、β-鳞石英、α-鳞石英、β-方石英、α-方石英和石英玻璃。其中石英、鳞石英、方石英之间的转变属重建型转变所需活化能大、转变温度高、转变缓慢并伴随较大的体积效应，这类转变必须有矿化剂存在方能进行。方石英熔点 1 723℃，鳞石英熔点 1 670℃而石英熔点仅为 1 600℃，可见石英的耐高温性能最差。鳞石英且有较高的体积稳定性，并为互相交错的网状结构，使砖有较高的荷重软化温度及强度。当砖中残余石英较多时不但影响砖的高温性能，而且在长期使用过程中会继续发生晶形转变产生体积膨胀造成砖体结构松散，故优质硅砖中要求有更低的残余石英。优质硅砖的技术条件按行业标准 JC/T 616《玻璃窑用优质硅砖》的规定执行（见表 8.9-37）。到目前为止钠钙玻璃窑的大碹用优质硅砖已很普遍，而在纤维玻璃窑中则多采用合成莫来石砖。硼酸盐玻璃窑为了提高熔化温度（可达 1 680℃）经常采用熔铸锆刚玉砖砌筑大碹。

表 8.9-37 优质硅砖技术条件

项目		指标		
		XBG-96	ZBG-96	DBG-96
单重/%		≤15	>15～≤25	>25～≤40
SiO_2 质量分数/%	≥	96	96	96
Fe_2O_3 质量分数/%	≤	0.9	0.9	1.0
熔融指数/%	≤	0.5	0.5	0.6
0.2 MPa 荷重软化开始温度/℃	≥	1 680	1 680	1 670
显气孔率/%	≤	22	23	24
真密度/g·cm^{-3}	≤	2.34	2.34	2.35
常温耐压强度/MPa	≥	35	30	30
重烧线变化（1 450℃×2 h）	≤	0.3	0.3	0.3

注：熔融指数是指氧化铝质量分数与2倍总碱性氧化物质量分数之和，即 Al_2O_3 质量分数 + $2R_2O$ 质量分数。

熔化部大碹的厚度（大碹硅砖的高度）与碹的跨度有关，一般为 400～500 mm，大碹顶的保温应先用硅质密封料、再加轻质硅砖和可塑保温料。高强轻质硅砖的典型性能见表 8.9-38。

表 8.9-38 高强超轻硅砖的性能指标

产品牌号	化学成分/%				体积密度/g·cm^{-3}	显气孔率/%	常温耐压强度/MPa	荷重软化始点/℃	耐火度/℃	真密度/g·cm^{-3}
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO						
QS-1	93.10	1.15	0.49	4.72	0.63	73	4.46	1 630	1 690	2.33
QS-2	93.06	0.96	0.44	5.18	0.41	82	1.24	1 600	1 690	2.33

（3）熔化部池壁砖

熔化部池壁直接接触熔融玻璃液，受玻璃液高温侵蚀最为严重，尤其在玻璃液表面处的耐火砖由于液面的上、下浮动侵蚀最剧。所以熔化部的池壁砖宜采用整块砖竖砌，以尽量减少池壁横向缝。

熔化部池壁砖采用熔铸锆刚玉耐火制品，根据要求的窑龄材质可选用 33#、36# 或 41# 氧化法准无缩孔浇铸或倾斜浇铸熔铸锆刚玉砖。拐角砖应选用 41# 氧化法无缩孔浇铸熔铸锆刚玉砖。池壁用熔铸锆刚玉砖的接缝砖面应经抛光处理，以使砖之间紧密接触减小砖缝，防止玻璃液的渗漏。

熔铸锆刚玉砖的技术条件应达到行业标准 JC 439《玻璃熔窑用熔铸锆刚玉耐火制品》规定的要求（见表 8.9-39）。

国外（如德国）不但采用整块熔铸锆刚玉砖，而且在液面线砖的外侧覆盖一层烧结锆刚玉砖，以减少采取交替冷却时对池壁砖的热冲击。我国多在池壁外侧用锆质捣打料层密封。其外可用黏土砖、高铝砖和硅酸钙板保温。

表 8.9-39 熔铸锆刚玉耐火制品技术要求

项目			单位	指标			
				AZS33-Y	AZS33-H	AZS36-Y	AZS41-Y
化学成分	Al_2O_3		%	（余量）			
化学成分	ZrO_2		%	32.0～36.0	32.0～36.0	35.0～40.0	40.0～44.0
化学成分	SiO_2	≤	%	16.0	16.5	14.0	13.0
化学成分	Na_2O	≤	%	1.50	1.50	1.60	1.30
化学成分	$Fe_2O_3+TiO_2+CaO+MgO+Na_2O+K_2O+B_2O_3$	≤	%	2.50	3.00	2.50	2.50
化学成分	$Fe_2O_3+TiO_2$	≤	%	0.30	0.30	0.30	0.30
体积密度（致密部分）		≥	g/cm^3	3.70	3.65	3.75	3.90
显气孔率（致密部分）		≤	%	2.0	2.0	1.5	1.3
静态下抗玻璃液侵蚀速度（普通钠钙玻璃，1 500℃×36 h）		≤	mm/24 h	1.60	1.70	1.50	1.30
玻璃相初析温度		≥	C	1 400	1 100	1 400	1 400
气泡析出率（普通钠钙玻璃，1 300℃×10 h）		≤	%	2.0	5.0	1.5	1.0
玻璃相渗出量（1500℃×4h）			%	提供实测数据			
热膨胀（1 000℃）			%	提供实测数据			
容重	PT、QX	>	kg/m^3	3 400	3 300	3 450	3 550
容重	ZWS	>	kg/m^3	3 550	3 500	3 650	3 800
容重	WS	>	kg/m^3	3 600	3 550	3 700	3 850

注：AZS33-H 为还原法产品。AZS33-Y、AZS36-Y、AZS41-Y 为氧化法产品。

（4）熔化部上部结构

上部结构包括胸墙、小炉口、山墙等。该部位虽然不接触熔融玻璃液，但温度高，一般为 1 550～1 600℃，最高可达1 650℃受到碱蒸气和配合料飞灰的化学侵蚀很严重。要求此部位的耐火材料应具有高的耐侵蚀性。以前传统玻璃窑曾在上部结构使用硅砖，近年由于窑炉热力强度的提高在熔化部的高温区（即熔化区）已由熔铸砖代替，有少数窑在熔化部的低温区（即澄清区）采用优质硅砖。

用于上部结构的耐火材料主要有熔铸锆刚玉砖和熔铸 β-Al_2O_3 砖。熔铸 β-Al_2O_3 砖在高温碱蒸气下极为稳定，并且砖内几乎没有玻璃相，不污染玻璃。但是在有 SiO_2 的条件下 β-Al_2O_3 中所含的 Na_2O 与 SiO_2 反应，促进了 β-Al_2O_3 的分解生成 α-Al_2O_3 产生很大的体积收缩，使砖破坏。所以熔铸 β-Al_2O_3 砖在有 SiO_2 配合料粉尘飞扬的投料池附近部位不能使用，只能使用熔铸锆刚玉砖。

平板玻璃熔窑熔化部上部结构 1#～4# 小炉可采用 33# 氧化法普通浇铸锆刚玉砖、5#～6# 小炉部位由于配合料飞灰较少可采用熔铸 β-Al_2O_3，6# 小炉以外部位也可采用优质硅砖。在熔化部后部采用熔铸 β-Al_2O_3 砖作为上部结构的主

要材料已成为大型窑的配砖趋势，因为熔铸 β-Al_2O_3 砖极耐高温碱蒸气的侵蚀，几乎不污染玻璃液，对提高玻璃制品的质量具有明显效果。

对于显像管玻璃窑，熔化部上部结构可全部采用熔铸锆刚玉砖，也可在澄清区采用熔铸 β-Al_2O_3 砖。

熔化部后墙除电视孔处采用烧结锆英石砖外，其余均采用优质硅砖，外加 25 mm 厚的硅酸钙板保温。

熔化部前山墙，根据窑的宽度选用 L 型吊墙或传统的由独立碹支承的前脸墙结构。L 型吊墙两侧翼墙下部采用 33# 氧化法普通浇铸熔铸锆刚玉砖和烧结锆刚玉砖，上部可选用优质硅砖。

3.2.2 冷却部用耐火材料

玻璃液在冷却部均匀冷却到成型所需的黏度。

1）池底　池底结构与熔化部池底相同。生产高档玻璃制品（包括浮法玻璃）的熔窑冷却部池底铺面砖宜采用熔铸 α-βAl_2O_3 无缩孔砖。生产普通玻璃制品的熔窑池底铺面砖可采用 33# 氧化法无缩孔浇铸熔铸锆刚玉砖。

2）池壁　冷却部池壁砖采用熔铸 α-βAl_2O_3，也可采用 33# 氧化法倾斜浇铸锆刚玉砖。

3）上部结构　生产高档玻璃制品的熔窑冷却部上部结构如胸墙等宜采用熔铸 β-Al_2O_3 砖。生产普通玻璃制品的熔窑冷却部胸墙和挂钩砖可采用含 SiO_2 96% 的普通硅砖（BG-96 硅砖）。

4）冷却部大碹　宜采用优质硅砖，也可采用 BG-96 硅砖。大碹的厚度（即碹砖高度）一般为 350 mm 左右，通常不采取保温措施。

5）冷却部、前后山墙　冷却部前山墙采用优质硅砖或 BG-96 硅砖，后山墙采用 BG-96 硅砖。

6）中部流液道　冷却部与熔化部相连的流液道入口平碹采用熔铸 β-Al_2O_3 砖或 BG-96 硅砖。

熔铸氧化铝耐火制品（JC/T 494《玻璃熔窑用熔铸氧化铝耐火制品》）和 YB/T 147《玻璃窑用硅砖》（BG-96 硅砖）的有关技术指标见表 8.9-40 和表 8.9-41。

表 8.9-40　熔铸氧化铝耐火制品技术条件

项　目			单位	指标 RA-M	指标 RA-H
化学成分	Al_2O_3	≥	%	93.5	92.0
	Na_2O	≤		4.0	6.5
	$Fe_2O_3+TiO_2+SiO_2$ + CaO + 其他	≤		2.5	1.5
致密部分体积密度		≥	g/cm³	3.30	3.10
常温耐压强度		≥	MPa	—	30
荷重软化开始温度（0.2 MPa）		≥	℃	—	17 000
静态下抗玻璃液侵蚀（普通钠钙玻璃，1 350℃，48 h）		≤	mm/24h	0.30	—
热膨胀率			%	实测数据在质量证明书中注明	
容重	PT、QX	≥	kg/dm³	3.00	2.80
	ZWS			3.10	2.90
	WS			3.20	3.00

注：RA-M 为熔铸 α-βAl_2O_3 砖；RA-H 为熔铸 β-Al_2O_3 砖。

表 8.9-41　玻璃窑用普通硅砖技术条件

项　目		BG-96A	BG-96B	BG-95A	BG-95B
SiO_2/%	≥	96	96	95	95
Fe_2O_3/%	≤	0.8	1.0	1.2	1.2
熔融指数	≤				
单重 < 20 kg 的砖		0.5	—	0.7	—
单重 ≥ 20 kg 的砖		0.6	—	0.7	—
0.2 MPa 荷重软化开始温度/℃	≥	1 680	1 670	1 660	1 650
显气孔率/%	≤	22（24）			
常温耐压强度/MPa	≥				
单重 < 20 kg 的砖		35（30）			
单重 ≥ 20 kg 的砖		30（25）			
真密度/$g\cdot cm^{-3}$	≤	2.34		2.35	

注：表中括号内的数值为手工砖指标。

3.2.3 小炉

该部位包括小炉喷火口的平碹、小炉垛、喷嘴砖、喷嘴砖垛、小炉斜坡碹、直碹、小炉侧墙、小炉底及联接蓄热室的小炉入口碹、墙、底等。其中除喷嘴砖和小炉底采用 33# 氧化法无缩孔浇铸锆刚玉砖外，其他各处均可采用33# 氧化法普通浇铸熔铸锆刚玉砖。小炉直碹和斜碹的保温可采用锆质密封料、轻质高铝砖和高温可塑保温料，小炉侧墙的保温可采用锆质密封料和高铝质隔热砖或硅酸钙板。小炉底砖下可采用锆英石砖、黏土质隔热砖、陶瓷纤维板保温。末对小炉口结构及附近胸墙也可采用熔铸 β-Al_2O_3 砖。

高铝质隔热砖（轻质高铝砖）的性能指标应符合国家标准 GB 3995《高铝质隔热耐火砖》的技术要求（见表 8.9-42）。锆英石砖理化性能见表 8.9-43（JC/T 495《玻璃熔窑用致密高英石砖》）。

3.2.4 蓄热室

蓄热室是大型玻璃熔窑的重要组成部分，对提高燃烧废气余热的利用率，降低能耗起着重要的作用。窑内燃烧废气通过蓄热室，将一部分热量传递给蓄热室的格子体，经过换向以后格子体所积蓄的热量再传递给助燃空气，使助燃空气的温度提高，达到回收热量、降低能耗的目的。

表 8.9-42　高铝质隔热耐火砖技术条件

项　目		LG-1.0	LG-0.9	LG-0.8	LG-0.7	LG-0.6	LG-0.5	LG-0.4
Al_2O_3/%	≥	48						
Fe_2O_3/%	≥	2.0						
体积密度/$g\cdot cm^{-3}$	≥	1.0	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4
常温耐压强度/$kgf\cdot cm^{-2}$	≥	40	35	30	25	20	15	8
重烧线变化≥2%的试验温度①/℃		1 400	1 400	1 400	1 350	1 350	1 250	1 250
热导率②/$W\cdot(m\cdot K)^{-1}$（平均温度 350±25℃）	≤	0.50	0.45	0.35	0.35	0.30	0.25	0.20

① 砖的工作温度不超过重烧线变化的试验温度。
② 表内热导率指标为平板法试验数据。

表 8.9-43　致密锆英石砖技术条件

项目			指标	
			ZS-G	ZS-Z
化学成分/%	ZrO_2	≥	64.0	
	SiO_2	≤	34.0	
	F_2O_3	≤	0.40	
体积密度/$g·cm^{-3}$		≥	4.10	3.84
显气孔率/%		<	2	11
常温抗压强度/MPa		>	392	
荷重软化开始温度		≥	1 650	
抗静态下玻璃液侵蚀，mm/24 h（无碱玻璃，1 500，保温 48 h）			提供检测数据	

注：ZS-G 为高致密型，ZS-Z 为致密型。

(1) 现代玻璃窑蓄热室结构的变化

大型玻璃窑与传统玻璃窑相比，除采用了全保温及先进的燃烧技术外，窑炉的结构也有很大的改进。其中一大改进就是蓄热室结构的变化，以箱型蓄热室代替了带有上升烟道和小炉承重碹结构的老式蓄热室。两种蓄热室的对比见表8.9-44，从表8.9-44中的对比数据可以看出箱型蓄热室具有先进的热交换效果，热烟气的热量被蓄热室格子体吸收后排至烟道的温度可较上升烟道型蓄热室的排烟温度低 300～400℃，显示出了箱型蓄热室的节能作用，可以认为在现代玻璃窑中以箱型蓄热室代替上升烟道型蓄热室是重大的节能措施之一。

表 8.9-44　上升烟道型与箱型蓄热室对比

项目	上升烟道型	箱型
顶层格子体受热温度/℃	1 350	1450
空气预热温度/℃	1 100	1 250
烟气排出温度/℃	700～800	400～500
格子体高度/m	3～5	7～11
所用耐火材料	铝硅质材料	碱性配套材料
寿命/年	0.5～1.0	>5

箱型蓄热室是高效玻璃窑的重要组成部分，为提高烟气余热回收率、降低能耗、提高熔化效率起到重要作用。但是由于箱型蓄热室格子砖的受热温度提高了约 200℃，格子体增高负荷加大，因此对耐火材料的要求也随之提高。

(2) 蓄热室对耐火材料的要求

蓄热室内不同部位的耐火材料所受到的破坏及使用条件也不相同，见表 8.9-45。

表 8.9-45　蓄热室各部位使用条件

位置	温度范围/℃	反应类型	侵蚀介质
顶部	1 400 以上	固-固	高温飞尘
上部	1 100～1 300	气-固	碱蒸气
中部	800～1 000	液-固-气	硫酸盐凝聚
下部	800 以下	液-固	飞尘与碱

上部格子砖主要受到碱性原料飞尘及碱蒸气的高温侵蚀，中部格子砖主要是渗入砖内的芒硝（Na_2SO_4）液-固相变造成砖体剥落而破坏。

(3) 蓄热室耐火材料的配置

蓄热室包括碹顶、墙体、格子体、炉条碹等。

1）碹顶　蓄热室碹顶宜采用优质硅砖，碹顶保温可采用与熔化部大碹相同的形式和材料。

2）格子体　格子体用砖目前大体上有两类配置：一类为熔铸锆刚玉砖（十字型格子砖），另一类是以碱性砖为主的碱性配套格子砖。前者寿命长（可达 10 年以上）但价格高一次性投资大，后者虽然寿命不如熔铸锆刚玉砖但一次性投资较小，所以国内的大型玻璃窑蓄热室格子砖以采用碱性配套格子砖为主，目前使用寿命可达 6～8 年基本上满足了现阶段的使用要求。碱性格子砖的配套方案如下。

温度 1 400～1 200℃区段：采用抗碱性化学能力强的高纯镁砖（MgO 97%、95%）。

温度 1 200～1 100℃区段：采用具有较好抗侵蚀能力的 MgO 含量 92%的镁砖。

温度 1 100～800℃区段：采用了抗芒硝相变破坏能力强的直接结合镁铬砖、尖晶石砖。

温度 800℃以下采用低气孔率黏土砖。

采用碱性格子砖应注意以下几点。

① 用碱性条形格子砖时，由于碱性砖在高温下热稳定性较差，因此在码放摆砌时每块砖都不能架空，每块砖应该完全由下面的砖支撑，同时必须预留出充分的膨胀缝，即开口（或留缝）编篮式见图 8.9-17。

② 当采用重油或高热值气体燃料时蓄热室只对助燃空气进行预热。而有些日用玻璃要采用低热值气体燃料则需经煤气蓄热室预热，在气氛周期变化的煤气蓄热室中不宜使用含铁量较高的镁铬砖，这主要是气氛的变化会造成铁的变价，引起 Fe_2O_3 和 FeO 之间的转化破坏了砖的结构使砖体产生龟裂破坏。

③ 熔化含硼玻璃的熔窑蓄热室（如医用玻璃）不宜采用碱性砖作为格子砖，这是由于碱性砖在高温下吸收 B_2O_3 其强度显著降低之故。

3）墙体　蓄热室的墙体（包括分隔墙）在同一水平段内的结构和材质都应相同。

格子体上部空间的墙体内衬宜采用优质硅砖，外加轻质硅砖和涂抹密封隔热涂料或粘贴硅酸钙板。空间上部的目标墙也可采用直接结合镁铬砖，外加高铝质隔热砖和隔热涂料或贴硅酸钙板。

蓄热室墙的内衬从炉条以上至格子体顶层的高度范围内，其材质宜采用与格子体相同高度区段的同样材质。或在上段和中上段分别选用比同阶段格子体材质低一级的碱性砖，如上段格子体采用 MgO 97%镁砖的相同高度的墙体可用 MgO 95%镁砖、中上段格子体用 95 镁砖相同高度的墙体可用 92 镁砖。蓄热室墙体的下段用低气孔黏土砖。蓄热室墙体要加强保温和密封，在墙体外层采用黏土质隔热砖或高铝质隔热砖，涂抹密封隔热涂料或贴硅酸钙板。

炉条找平砖以下的墙体可用普通黏土砖，外层用黏土质隔热砖。

4）蓄热室炉条碹　蓄热室格子体若用烧结材料码砌时，其炉条碹及找平砖可采用高强低气孔率黏土砖。若格子体为熔铸锆刚玉十字型格子砖码砌时，其炉条碹及找平砖须用熔铸锆刚玉砖砌筑，并在炉条下再加一层黏土质的护条碹。

低气孔率黏土砖的技术性能参照行业标准 JC/638《玻璃窑用低气孔率黏土砖》的有关规定（表 8.9-46）。

(4) 蓄热室碱性异形格子砖的应用

为了提高玻璃窑蓄热室的热交换效率延长使用寿命，国外在 20 世纪 80 年代初期就研制和开发了碱性异型格子砖，取得了满意的使用效果并很快得到推广应用。我国自 90 年代中期也开发了异型碱性格子砖至 21 世纪初也已在大型浮法玻璃窑和大型日用玻璃窑上大面积推广。异型格子砖在我国主要采用的是筒型砖。

1）影响蓄热室格子体热交换效率的因素

① 与格子体的热容量有关　蓄热室的功能就是通过格子体吸收燃烧废气所携带的热量，格子体本身温度升高，换向以后格子体再把蓄积的热量传导给通过蓄热室的空气，使助燃空气的温度升高从而节省能源。因此要提高蓄热室的热交换率亦即热回收率，首先要提高格子体的蓄热能力。格子体的蓄热能力与格子体的热容量有直接关系，热容量越大，吸收和释放出的热量也越多。而格子体的热容量与格子体的体积和格子砖的热容成正比。当格子体的体积确定以后，就应尽量选用热容高的耐火材料作为格子砖。表 8.9-47 列出了几种耐火材料的热导率和热容。

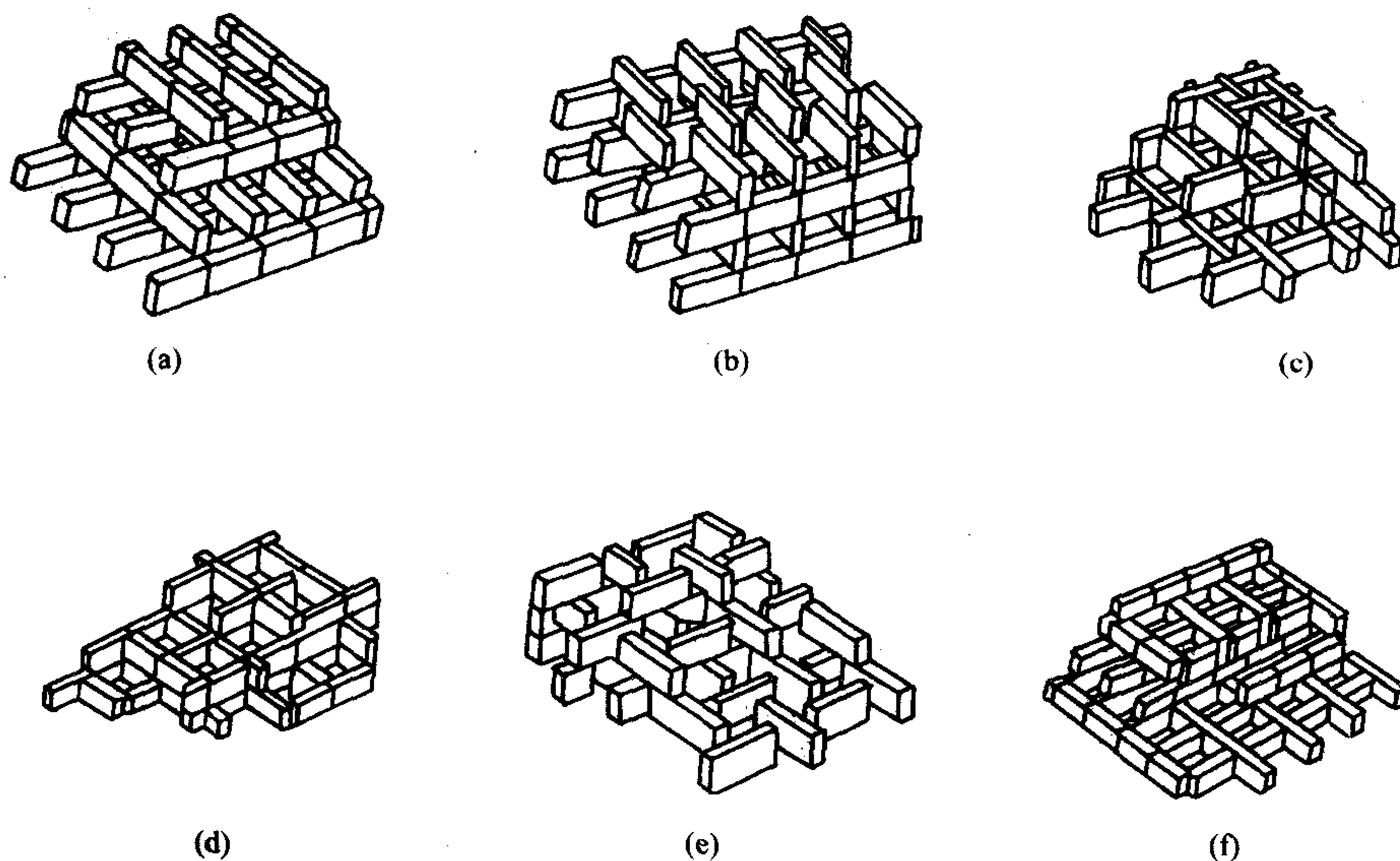


图 8.9-17　格子体的码砌形式

(a) 西门子式；(b) 李赫特式；(c) 编篮式；(d) 直通式；(e) 留缝编篮式；(f) 半直通式

表 8.9-46　低气孔率黏土砖性能指标

项　目		性能指标	
		DN-12	DN-15
Al_2O_3/%		≥45	≥42
Fe_2O_3/%		≤1.2	≤1.5
显气孔率/%		≤12	≤15
体积密度/g·cm^{-3}		≥2.37	≥2.30
常温耐压强度/MPa		≥68	≥58.8
荷重软化温度/℃	$T_{0.6}$	≥1 500	≥1 470
	$T_{0.5}$	≥1 470	≥1 450
热震稳定性（1 100℃，水冷）		提供实测数据	
重烧线变化（1 400℃×2 h）/%		-01 +0.05	-0.2 0.0

表 8.9-47　几种耐火材料的热导率和比热容

砖种	热导率/W·(m·K)$^{-1}$	比热容/W·(m^3·K)$^{-1}$
熔铸十字型 AZS 砖	16.7	3 750
镁砖	11.3	3 917
黏土砖	6.3	3 250
硅砖	7.0	2 313

从表 8.9-47 中可见镁砖的比热容较高，有利于提高蓄热室的蓄热量。

② 与格子体的综合传热系数有关　格子体的综合传热系数与格孔尺寸大小、气体流速、格子体表面性质等有关，并与格子砖的热导率成正比。热导率大时格子砖从烟气中吸收的热量很快可以传导到砖的内部，从表 8.9-47 中可见镁砖的热导率虽然不及熔铸 AZS 砖但较铝硅质材料要高得多。

③ 与格子体的热交换面积有关　蓄热室格子体的热交换效率与格子体的有效传热面积成正比。当格子体的体积一定时，传热面积的提高就会增加气流与格子砖的接触面积，提高热交换效率。传热面积与格子砖的形状尺寸及码放方式有关。为了提高传热面积国外研制和推广了各种异型格子砖，如法国西普公司 1972 年推出了熔铸十字型 AZS 砖，日本旭销子公司在 20 世纪 80 年代研制出熔铸框型格子砖，这两种砖都比编篮式格子体的换热面积大大增加，但是由于熔铸异形格子砖价格较高一次投资太大，故国外一些公司相继开发了碱性烧结异形格子砖如德国第迪尔公司、奥地利法齐公司等研制的碱性筒型格子砖。几种格子砖组成的格子体传热面积对比见表 8.9-48。

表 8.9-48　格子体单位体积传热面积比较

格子体形式	砖型	单位体积格子体的换热面积
筒型	TG140	16.0 m^2
十字型		13.7m^2
空穴式	300×150×64	12.7m^2
编篮式	300×150×64	10.4 m^2

④ 与格子砖的厚度有关　当格子砖与烟气或助燃空气进行周期性热交换时，因受到热交换时间和砖材热导率的限制，砖的表面与中心存在一定的温度梯度，在升温（从烟气中吸收热量）和降温（向助燃空气释放热量）时能发生温度变化的砖厚度为一个定值。当格子砖的实际厚度与此值相当时，在厚度方向上全部砖材都参与热交换。若格子砖的厚度高于此值时，砖中心一部分材质的温度不会发生变化，也就是中心部位的部分砖材不参与周期性的热交换。当格子体的总体积一定时，砖厚度的增加就会减少有效的交换面积，因此降低了热交换量。图 8.9-18 是几种格子砖厚度与周期热交换量的关系。

从图 8.9-18 可知格子砖的理想厚度为 25～40 mm，但是格子砖厚度减小是有一定限度的，格子砖的厚度减小至一定程度时格子体的稳定性就会下降，就会有倒塌的危险。采用条形砖时其厚度应大于 60 mm 才能保证有一定的稳定性。为了保证格子体的稳定性，只有采用异形格子砖才能把砖减薄

到接近最佳周期热交换量理论值的厚度。

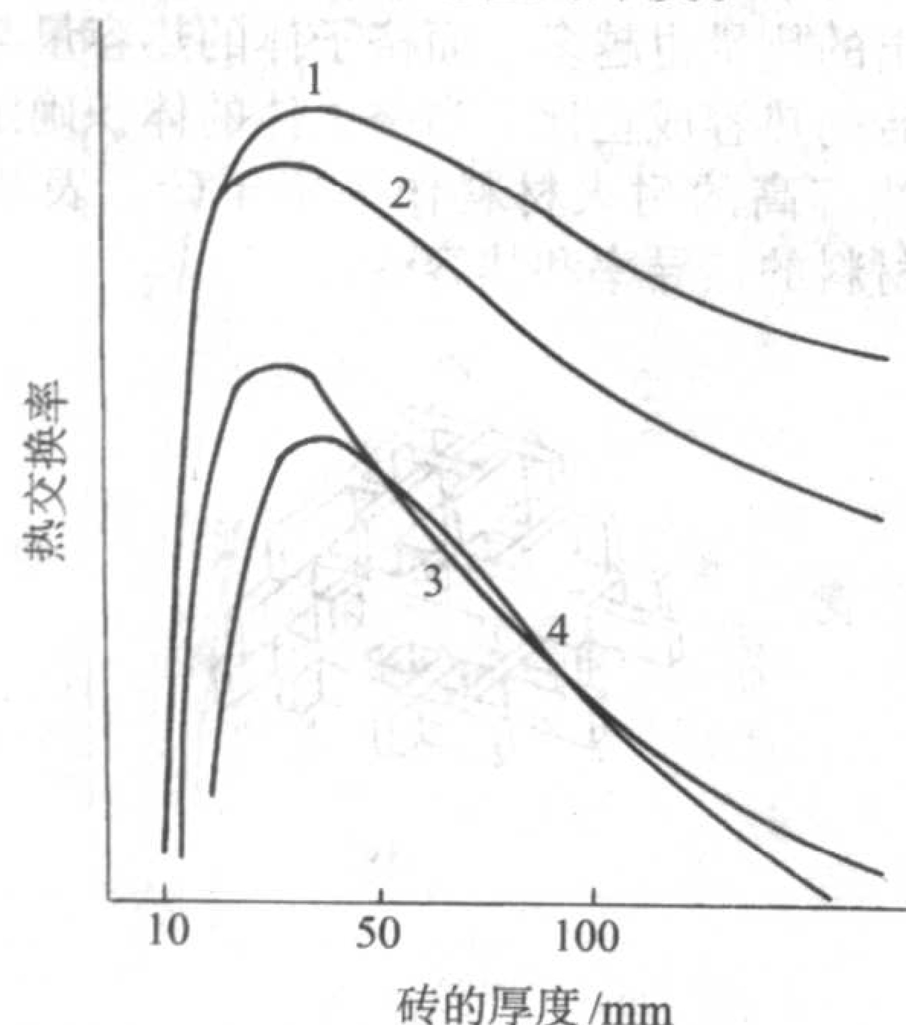


图 8.9-18　格子砖厚度与周期环热量的关系

1—AZS电熔砖；2—镁砖；3—黏土质；4—硅砖

2）筒型格子砖的优点　筒型碱性格子砖与熔铸十字型锆刚玉砖相比，虽然在抗侵蚀和热回收效率等方面稍有逊色，但由于其造价要低得多，加之与条形砖相比优越之处很为明显，故碱性筒型砖在玻璃窑蓄热室应用的前景十分广阔。筒型砖的优点如下。

① 壁厚接近理论最佳值　筒型砖的壁厚 40 mm 接近格子砖最佳理论厚度，筒型格子砖既能保证足够大的热容量又能在壁厚方向使全部砖材参与周期性的热交换，也就是说筒型砖不存在“无效厚度”，所以热回收率大大提高。

② 传热面积增加 50%　筒型砖的壁厚为 40 mm 较之砖厚为 65 mm 的条形砖单位体积格子体的有效传热面积增大。根据表 8.9-48 所列出的数据，筒型砖比编篮式格子体可提高 50%以上的换热面积，这就为增加热交换量提高热回收率创造了条件。

③ 格子体的质量减轻，格子砖利用系数提高　由于筒型砖壁厚减薄至 40 mm，所以单位体积格子体的质量减轻了。以某玻璃厂 580 t/d 浮法窑蓄热室为例，每个蓄热室中每层编篮式格子体有尺寸为 345 mm × 113 mm × 65 mm 的格子砖 191 块和尺寸为 171 mm × 113 mm × 65 mm 格子砖 30 块，每层格子砖的质量为 7.6 kg × 191 + 3.8 kg × 30 = 1 566 kg。而每层筒型砖为 150 块，筒型砖的高度（层高）为 120 mm，每层筒型砖的质量为8.8 kg × 150 = 1 320 kg。

将编篮式与筒型格子砖均换算成 100 mm 高度的格子体，编篮式格子体的质量为 1 566 ÷ 113 = 13.86 kg；筒型砖格子体的质量为 1 320 ÷ 120 = 11.00 kg。所以单位体积格子体空间使用筒型砖比编篮式可减少（1 386 − 1 100）÷ 1 386 = 21%的格子砖质量。

④ 格子体稳定性提高通风状况好　筒型砖上、下面均带有凸凹槽，层与层之间镶嵌严密（图 8.9-19），而且每层中的相邻四块筒型砖互相靠紧，因此筒型砖格子体稳固，不宜倒塌。

由于筒型砖格子体稳定性高，不宜堵塞，可以保持良好的通风状态，格子体的“老化”缓慢。据奥地利法齐公司交流资料介绍，熔化玻璃的热耗由于蓄热室格子体的“老化”要逐渐增加，传统格子体（编篮式）玻璃热耗每年增加 1% ~ 2%，而用筒型砖每年热耗仅增加 0.5%左右。如果窑龄为 7 年则应用筒型砖比条形砖由于减缓蓄热室的“老化”，就可节约燃料 10%以上。

3.2.5　浮法玻璃窑锡槽用耐火材料

锡槽是浮法玻璃熔窑特有窑炉部位。玻璃液通过流道、流槽进入锡槽，在此处成形、抛光和冷却。

（1）流道及流槽

流道碹及垛墙：采用熔铸 β-Al_2O_3 砖。

流道流槽：采用熔铸 α-βAl_2O_3 砖。

流道流槽砖见图 8.9-20，均需经过抛光精加工。

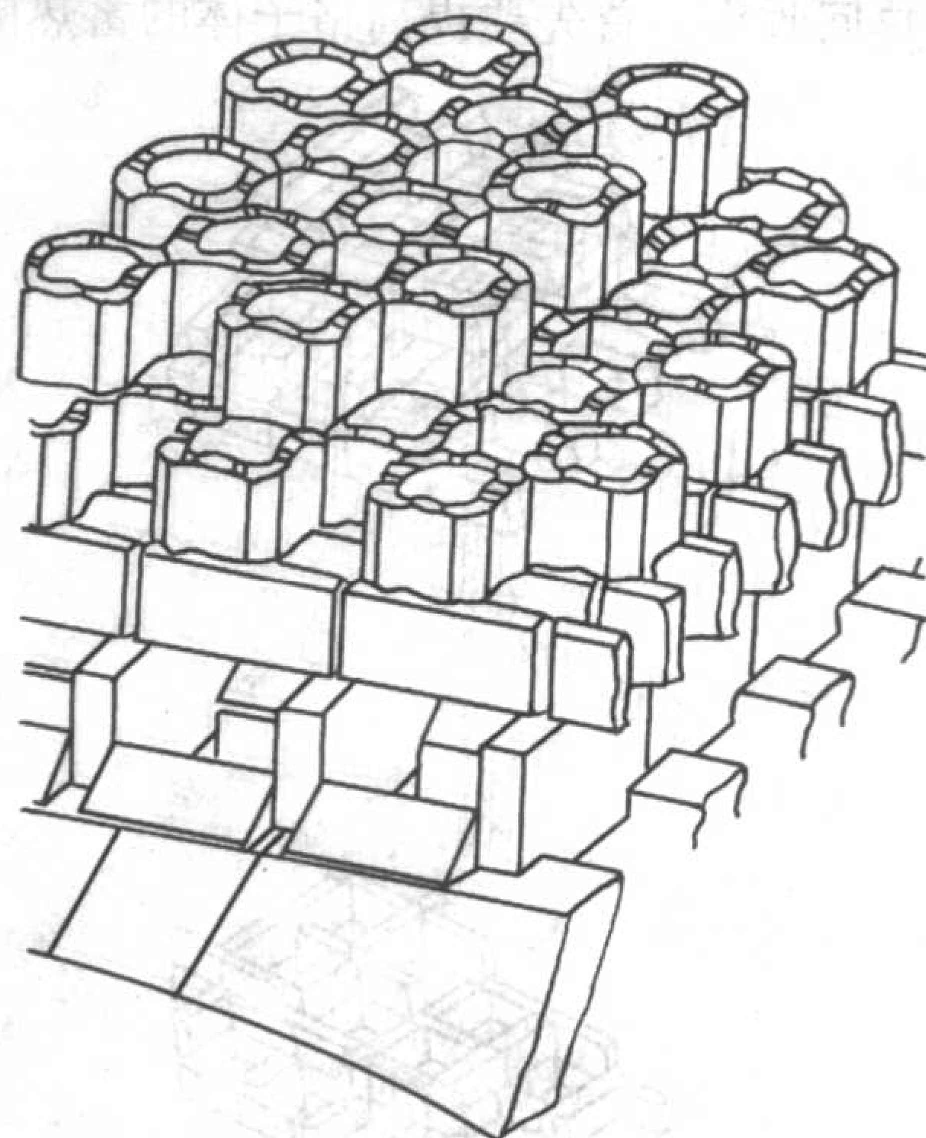


图 8.9-19　筒型格子砖码砌情况

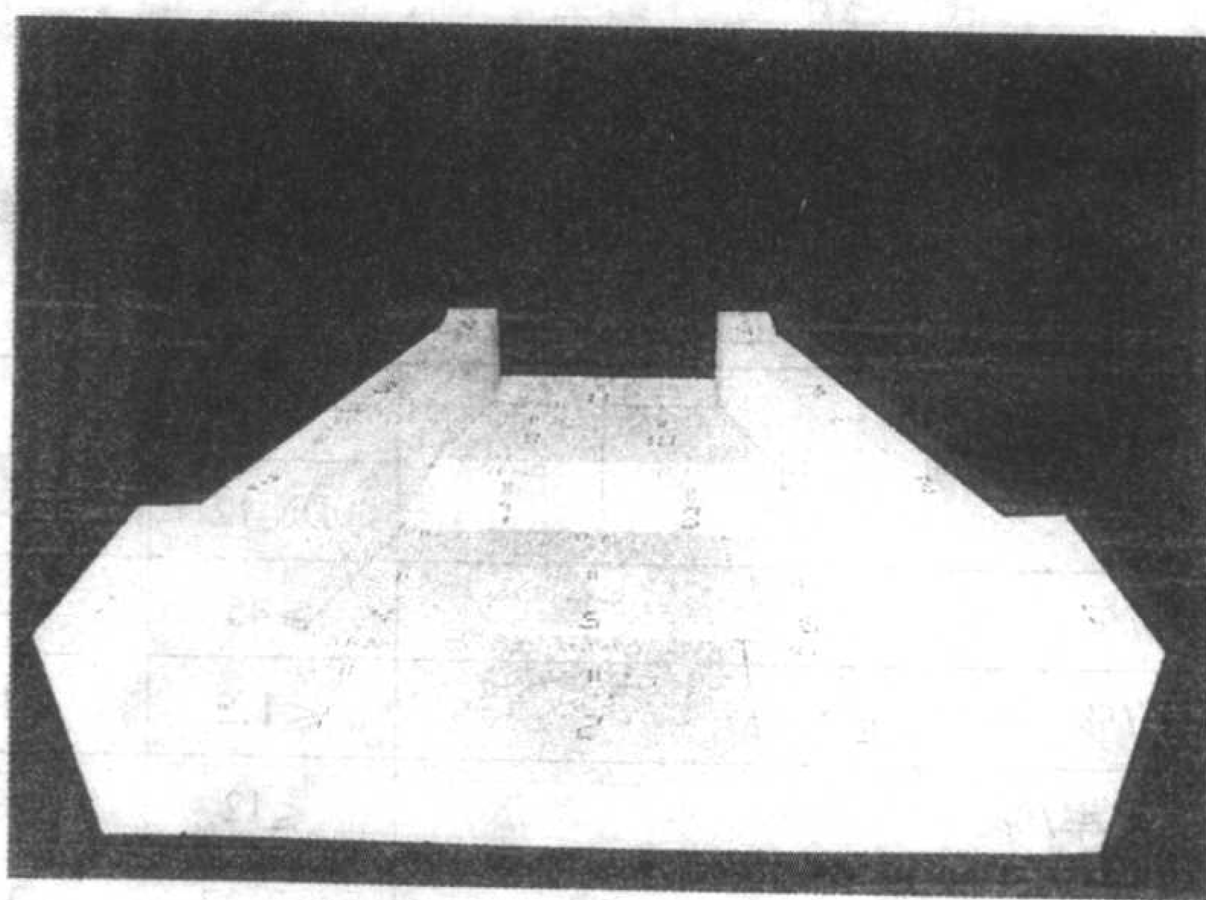


图 8.9-20　熔铸 α-β 氧化铝流道

（2）锡槽底

槽底可用黏土质耐火砖或耐火混凝土两类材料。黏土砖易于烘烤排气故大、中型锡槽一般采用黏土砖、其缺点是锡槽接缝多，砌筑材料易上浮污染玻璃。锡槽底用黏土砖可用真空浇注成型、大吨位高压半干压成型等经烧成后再经磨床对烧成砖的六面进行抛光加工和膛孔加工方可使用。耐火混凝土在使用中易产生气泡和掉渣污染玻璃，大型玻璃窑较少采用。

锡槽底用黏土砖要求较高，Al_2O_3 含量应在 45%左右，且要求含铁量要低，基质部分为微细莫来石增强。并要求氢扩散度的技术指标。目前锡槽底用黏土砖我国已有行业标准 JC/T 926《浮法玻璃窑用锡槽底砖》（见表 8.9-49）。

（3）顶盖

顶盖为吊顶全密封结构，保护气体从顶部通入，顶盖下吊挂着电热元件。顶盖材料通常采用莫来石制品或硅线石质制品。目前此类产品无统一的行业标准，表 8.9-50 是国内产品的企业指标。

3.2.6　建材窑炉用碱性砖无铬化的发展趋势

镁铬砖是一种含三氧化二铬的镁质耐火材料，由于其耐高温性能好，在高温下抵抗水泥熟料及玻璃物料化学侵蚀能力强，多年来成为水泥窑高温带的主体材料和玻璃窑蓄热室重要的配套材料。我国自 20 世纪 80 年代以来随着水泥及玻璃工业的发展，镁铬砖的需用量和生产能力节节上升，到目

前不完全统计镁铬砖的年消耗量已达十万吨以上。

表 8.9-49 锡槽底砖产品的理化指标

项目		指标	
		XC43	XC58
化学成分/%	Al_2O_3	43±2	58±2
	Fe_2O_3	≤1.2	
	K_2O+Na_2O	≤1.0	
物理性能	体积密度/$g\cdot cm^{-3}$	≥2.20	≥2.40
	显气孔率/%	≤20	≤18
	耐压强度/MPa	≥40	≥60
	重烧线变化（1 100℃×2 h）/%	±0.1	
	热震稳定性（1 100℃水冷）/次	≥10	
	氢扩散度/mmH_2O	≤150	
	热膨胀率/%	提供实测数据	
	热膨胀系数/$10^{-6}K^{-1}$		

表 8.9-50 国内几种铝硅材料的性能指标

指标＼产品	硅线石	蓝晶石	硅线石结合剂	莫来石
Al_2O_3/%	60	60	60	74
SiO_2/%	37	37	37	23
Fe_2O_3/%	1	1	1	1
耐火度/℃	1 790	1 790	1 790	1 790
常温耐压强度/MPa	50	50	50	70
0.2 MPa荷重软化开始温度/℃	1 450～1 510	1 450～1 510	1 450～1 510	1550
重烧线变化（1 400℃×2 h）/%	+0.15 -0.5	+0.15 -0.5		1 500℃×2 h +0.1～-0.2
显气孔率 %	25	25		22
体积密度/$g\cdot cm^{-3}$	2.2～2.4	2.2～2.4		2.5

长期以来，由于镁铬砖是水泥窑、玻璃窑的重要材料，因此对镁铬砖在原料、生产工艺技术、施工、应用、损坏机理等方面进行了大量的工作，形成了一套完整的经验，对现代水泥窑和玻璃窑的安全运转起到了重要的作用。但是镁铬砖也有它致命的弱点，在高温使用条件下镁铬砖中含有的三氧化二铬（Cr_2O_3）与窑气、窑料中的碱金属氧化物反应生成六价铬化合物（R_2CrO_4），在硫、氯、碱均存在的条件下，可形成 R_2（Cr·S）O_4。这两种化合物都是有毒的水溶性物质，无论是随窑尾废气排放到大气中，还是存留在使用后拆除的残砖中，六价铬离子经雨水溶入地下，都将对环境及人类造成危害，导致强烈的致癌后果。

20世纪80年代，许多发达国家对"铬污染"已相当重视，加强了含铬耐火材料造成环境污染的研究并制定了相应的排放标准，我国也已对饮用水及排放废水中的 Cr^{6+} 加以限制（见表 8.9-51）。

表 8.9-51 各国防止铬公害的规定

保护控制对象	控制内容及限量指标	规范名称、制定单位及生效日期
烟气	铬化物≤1 mg/m³	TALuft，德国 1983年9月28日
可呼吸粉尘	以 Cr_2O_3 计的 Cr^{6+} 化合物	TRK-List fur Krebserzeugende Stoffe 德国，1989年10月
饮用水	Cr^{6+} ≤0.05mg/l	TJ 20—76 中国 EC-Richtlinine，欧共体 1980.8 德国，1984.12.1
水泥工业进入水体的排放	Cr^{6+} ≤0.05 mg/l Cr^{6+} ≤0.3 mg/l	GBJ 4—73，中国德国，1984.12.1
水泥窑含铬废料	残砖的存放	Anlagenverordnung-VAWS

欧美国家对使用后拆除的残砖处理有严格的规定，必须将残砖进行严密的防水包装后深埋地下或在指定的地点经过还原处理（"解毒"），使残砖中的六价铬变为三价铬。我国对含铬物质的排放虽然制定了标准，但几乎没有监督执行，尤其对含铬废砖的处理没有规定明确的要求。我国建材工业窑炉（水泥窑、玻璃窑）目前每年需用10万吨以上的镁铬砖，在使用过程中和窑炉大修拆除的废砖对环境造成的污染不可估量。按每年拆除的残砖约4万吨，其中含 Cr^{6+} 约为0.3%计，残砖中的 Cr^{6+} 可达120 t之多，我国饮用水规定 Cr^{6+} ≤0.05 mg/L，需用20多亿立方净水稀释才能达到安全排放的标准。我国是水资源匮乏之国家，消耗如此大量的水稀释排放是不可能的。一些水泥厂将镁铬砖的残砖加到水泥熟料中磨成水泥，只是将铬污染转移，仍会造成对水泥用户的环境污染后果。

进入21世纪，保护环境及可持续发展，是我国经济建设中必须重视的问题。消除和杜绝"铬污染"是建材工业面临的重大课题，解决这个问题发达国家已有较为成熟的经验可以借鉴，即在水泥窑、玻璃窑中使用无铬材料代替镁铬砖，从根本上解决"铬污染"。

国外无铬材料的研制开发主要采取三个途径：白云石砖改性、尖晶石砖改性和开发镁锆材料。白云石砖改性以德国为代表，采取了加氧化锆增韧的措施，但由于白云石质材料极易水化，在生产、运输、储存、使用过程中防水化难度很大。尖晶石砖改性以日本和德国为代表，采用复合尖晶石的技术路线进行改性，提高尖晶石砖黏挂保护窑皮的性能。镁锆砖是在镁质材料中加入氧化锆或锆英石提高抗侵蚀性和抗剥落性，但含锆材料价格较贵。三种途径相比，尖晶石改性比较符合我国国情。

以往用于水泥窑过渡带的尖晶石砖，含 Al_2O_3 8%～12%，有较好的热震稳定性，但耐化学侵蚀和挂窑皮性能不良。这是因为镁铝尖晶石（M·A）与钙的硅酸盐共熔温度都很低。如果存在铁等杂质的情况下，出现液相的温度会更低，而且液相黏度较小，这就是尖晶石砖不适用于水泥窑烧成带的原因。

MA-M_2S	始熔温度	1 720℃
MA-CMS	始熔温度	1 410℃
MA-C_3MS_2	始熔温度	1 430℃
MA-C_2S	始熔温度	1 417℃

从以上数据可见，尖晶石与钙的硅酸盐始熔温度都很低，在尖晶石砖面上形成较多且黏度较小的液相，窑皮黏挂不牢。解决此问题就必须减少砖中 Al_2O_3 的含量（<6%），还必须在保证低 Al_2O_3 条件下有优良的热震稳定性。为此在配料中不但加入合成尖晶石，也加入高分散度 Al_2O_3 微粉使其基质形成反应尖晶石，并引入氧化锆提高反应液相黏度。研制的产品在实用中证明在烧成带的挂窑皮性能和使用效果均优于直接结合镁铬砖。

以无铬材料完全代替镁铬砖是保护生态环境的大势所趋，也是我国保持经济稳定、持续发展的重要方面，但是也应看到实现这个过程困难还很多，首先是思想认识的提高和观念的转变，提高人们的环境保护意识，呼吁有关部门加强

环境保护有关法规的完善和监督执行的力度，在产业政策方面大力支持无铬材料的开发和应用。为净化我国的生存空间而努力。表8.9-52列出了国内目前所生产的几种无铬镁铝质耐火制品的企业标准。

表8.9-52 几种镁铝质无铬碱性砖的企业标准

指标 \ 项目	MgO/% ≥	Al_2O_3/% ≥	Fe_2O_3/% ≤	SiO_2/% ≤	ZrO_2/% ≥	显气孔率/%	体积密度/g·cm^{-3}	常温耐压强度/MPa	0.2MPa荷重软化开始温度/℃	热膨胀1 400℃/%	热震稳定性 1 100℃	热震稳定性 950℃	热导率/W·(m·K)$^{-1}$
镁尖晶石砖													
MLJ-85A	85	9	0.7	0.6		16~18	2.85	45	1 700		12	100	2.8
MLJ-93A	88	5	0.7	0.8		16~18	2.85~3	45	1 700		12	100	2.9
MLJ-95A	93	3	0.7	0.7		16~18	2.85	45	1 700		12	100	3
MLJ-85B	82	9	0.8	2.5		17~18	2.8	40	1 700		10	80	2.8
MLJ-93B	85	5	0.8	2		17~18	2.85	40	1 700		10	80	2.9
MLJ-95B	90	3	0.8	2.5		17~18	2.82	40	1 700		10	80	3
镁尖晶石锆砖													
MLJZ-93A	96	5	0.7	1		17~18	2.85	50	1 700		12	100	3
MLJZ-93B	88	5	0.8	2.5		17~18	2.8	50	1 660		10	80	2.9
镁铁尖晶石砖													
MLTJ-R93A	85	3	7.5	0.9		16~17	3	50	1 660		10	100	2.5
MLTJ-R63B	80	3	7.5	2.0		16~17	2.9	45	1 630		8	80	2.5
镁锆砖													
MZ-96A	96		0.8	1	1~3	17~19	2.9	50	1 700	1.6	8	30	4.4
MA-94B	94		0.9	2.5	1~3	17~19	2.8	45	1 650	1.6	6	25	4.4

4 陶瓷窑用耐火材料

自20世纪80年代以来以建筑卫生陶瓷为代表的我国陶瓷工业生产技术水平得到了快速的提高，现代陶瓷工业与原有陶瓷传统技术比较其最为突出的特点是快速烧成，烧成周期大大缩短，例如建筑陶瓷砖类产品的烧成时间由过去的20 h左右缩短为1 h以内，卫生陶瓷烧成时间由过去的20~30 h缩短至现在的10~16 h，甚至达到9 h左右。这样就大大降低了陶瓷产品的能耗、节约燃料、降低成本、提高了劳动生产率。

但是，快速烧成工艺对窑炉用耐火材料及窑具提出了更加苛刻的使用要求：①要求窑体材料质轻高强，低导热、低蓄热、耐气流冲刷，具有较长的使用寿命；②窑具材料体积小、质量轻、要求有较高的高温抗折强度；③由于烧成周期短、升降温速度快要求窑具和窑车材料要有极高的热震稳定性；④为了降低窑车的蓄热损失窑车材料采用轻质低蓄热材料。

4.1 窑体材料

窑体尤其是间歇式窑如梭式窑，为了减少蓄热和散热损失大量采用了轻质隔热耐火材料作为工作层内衬，可直接与火焰接触。应用较为广泛的是多晶莫来石纤维制品。

4.1.1 多晶莫来石纤维

属于多结晶纤维，其化学组成 Al_2O_3 72%~75%、SiO_2 5%~28%。采用胶体法制作，先将可溶性铝、硅盐配制成胶体盐类，在一定的条件下离心成凝胶纤维，再将其固化成纤维坯体，最后在一定温度下煅烧成Al-Si氧化物多晶纤维。

多晶莫来石纤维的结构是以莫来石（$3Al_2O_3\cdot2SiO_2$）微晶相的形式存在的，因此活性低，再结晶能力差，晶体稳定，在高温下不但保持良好的柔弹性而且收缩小，使用温度可达1 400℃以上。

4.1.2 多晶莫来石纤维毡

以多晶莫来石纤维散棉为原料，经真空成型制作成纤维毡，容重按不同牌号分为：100系列（松散密度96~100 kg/m³）和200系列（松散密度180~200 kg/m³）。国内某企业生产的多晶莫来石纤维毡的技术性能见表8.9-53。

表8.9-53 莫来石多晶纤维毡的性能

品名	Al_2O_3/%	SiO_2/%	使用温度/℃	重烧线收缩	晶相	导热率/W(m·℃)$^{-1}$	熔点/℃	比热容 kJ·(kg·K)$^{-1}$	规格
100系列	72~75	25~28	1 500	1 500℃×6 h<1%	单-莫来石相	1 000℃~0.226 1 300℃~0.337	1 840	1 024	200×100 (50~80)
200系列	69~70	29~30	1 500	1 500℃×6 h<1%	单-莫来石相	1 200℃~0.295 1 400℃~0.387	1 840	1 024	来图定制

4.1.3 多晶纤维硬质制品

采用多晶莫来石纤维散棉，加入黏合材料后通过湿法真空压滤制成具有一定强度的制品，制品的形状可根据用户要求制成板、砖、块、圆筒等形状，容重按照需要可以制得300~600 kg/m³的制品。多晶纤维硬质制品易于机械加工，有一定的抗压、抗折强度，可以镶嵌在窑炉内壁工作层。最

高使用温度：1 450℃。重烧线收缩（1 500℃×1 h）1.0%、热导率（1 250℃）0.22W/(m·K)$^{-1}$。几种多晶纤维硬质制品在窑炉上的应用方式见图 8.9-21。

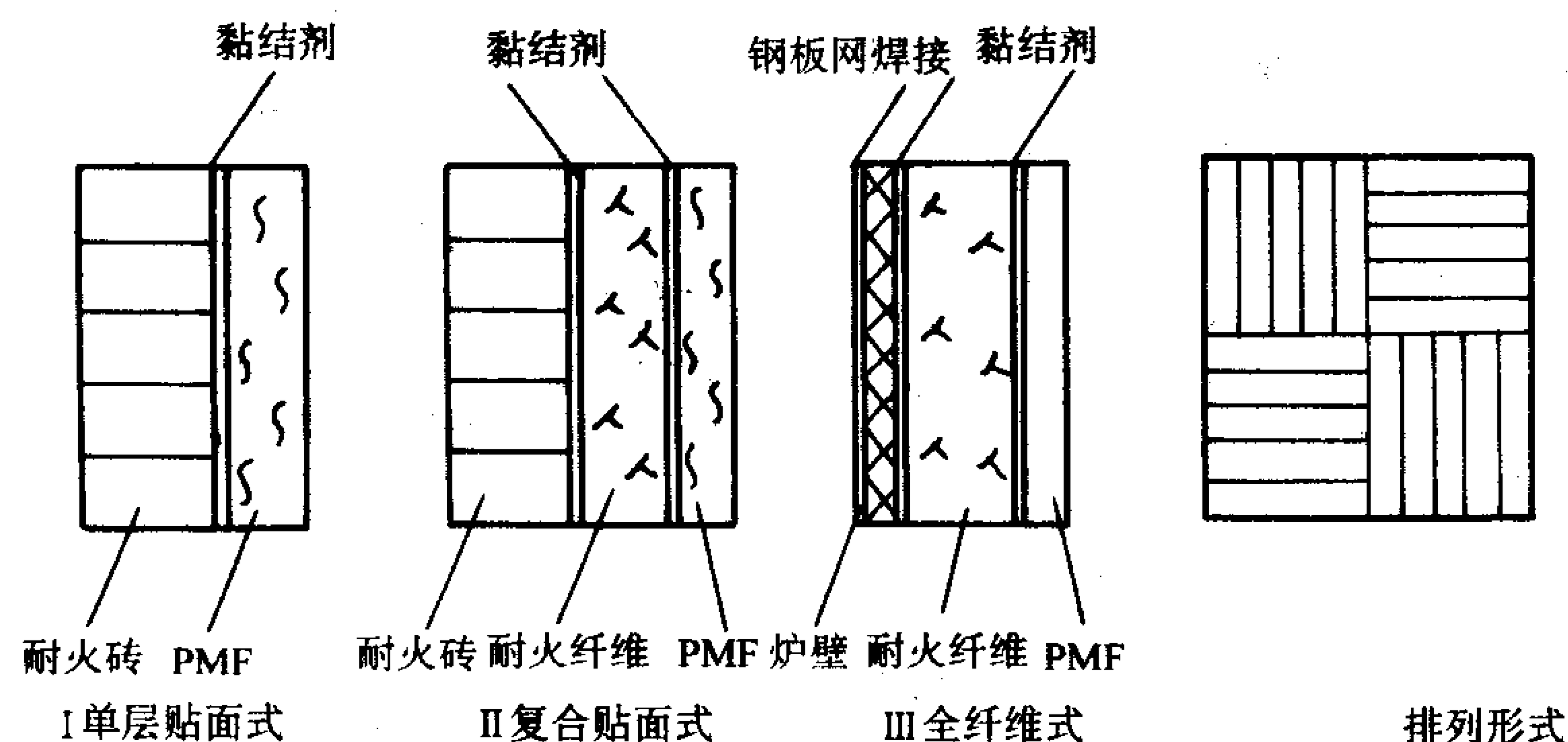


图 8.9-21　施工安装示意图
（PMF 为硬质制品）

4.2　窑具材料

现代节能型陶瓷隧道窑与传统隧道窑所用的窑具有很大的不同。前者采用的是由棚板、立柱、横梁及一些窑具配件所装配成的组合窑具，用于窑内作为被烧陶瓷制品的承载结构。与传统窑具（如匣钵）比较，窑具的质量大大减轻，传热效率提高，提高了陶瓷制品的有效装载量。传统窑烧成时，陶瓷制品与窑具的质量比为 1:10，而现代节能型隧道窑烧成时陶瓷制品与窑具的质量比为 1:1。

4.2.1　堇青石-莫来石窑具

堇青石的化学式为 $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$，特点是热膨胀系数低（$1.25 \times 10^{-6} \sim 1.95 \times 10^{-6}$℃$^{-1}$）具有优良的热震稳定性，但其耐火度较低（约 1 370℃）。为了提高堇青石的使用温度，将堇青石与莫来石复合制成耐火制品，既可保持较好的热震稳定性，又提高了使用温度。

优质的堇青石-莫来石应采用合成堇青石和合成莫来石为原料，经配料、混合、经半干压（棚板）或可塑真空挤出（立柱、横梁、空心棚板等）成型，烧成而制得。堇青石-莫来石组合窑具的使用温度一般不高于 1 300℃，卫生陶瓷的烧成多采用此类窑具。表 8.9-54 列出了国外知名公司英国阿克米·马尔斯公司的产品性能。

表 8.9-54　英国阿克米·马尔斯公司堇青石-莫来石窑具性能

性能 ＼ 材质	莫来石堇青石	莫来石堇青石	莫来石堇青石	莫来石堇青石
线胀系数（20～1 000℃）/$10^{-6}K^{-1}$	3.3	3.0	3.1	2.0
表观密度 /$g \cdot cm^{-3}$	1.9	1.9	2.2	2.0
表观气孔率 /%	25	30	22	22
荷重软化温度 /℃	1 445	1 440	1 500	1 435
比热容 /kJ·(kg·K)$^{-1}$	1	1	1	1
热导率 /W·(m·K)$^{-1}$	1～1.5	1～1.5	1～1.5	1～1.5
最高工作温度 /℃	1 300	1 300	1 350	1 300
抗弯强度 (20℃) /MPa	20	10	11	14
抗弯强度 (250℃) /MPa	8	9	13	13
断裂模量 (20℃) GPa	41	18	20	19

4.2.2　氮化硅结合碳化硅窑具

以氮化硅作为结合剂的碳化硅窑具。氮化硅（Si_3N_4）热膨胀系数小、氧化速度慢，高温强度大，体积稳定性好，有良好的导热性。以氮化硅结合的碳化硅制品抗氧化性很高，是一种较理想的窑具材料。

氮化硅结合碳化硅制品是将细粉硅（Si）和碳化硅（SiC）混合物成型的坯体，在电炉中于 1 300～1 350℃的氮气气氛中加热烧成。Si 与 N_2 反应生成氮化硅（Si_3N_4），形成牢固的结合物，将 SiC 颗粒结合起来。

此类制品的性能如下：

抗压强度　＞200 MPa
抗拉强度（1 000℃热态）19 MPa
气孔率　15%～19%
体积密度　2.55～2.62 g/cm^3
热震稳定性（900℃水冷）＞100 次
荷重软化开始点　＞1 800℃

国外在 20 世纪又出现了氧化氮化硅（Si_2ON）结合的碳化硅制品，它比氮化硅结合的制品具有更好的性能尤其是抗侵蚀性强，是一种有发展前途的材料。

4.2.3　赛隆结合碳化硅制品

赛隆结合也属氮化物结合。在氮化硅［SiN_4］$^{8-}$四面体以氧［O^{2-}］代替氮［N^{3-}］的同时以铝［Al^{3+}］代替硅［Si^{4+}］而形成的结晶态或玻璃态新物质称为赛隆（silon），属 Al-Si-O-N 四元系统，具有由（Si、Al)$_3$（O、N)$_4$ 四面体组成的连续骨架结构。由赛隆结合的碳化硅制品与氮化硅结合的碳化硅制品比较具有更强的抗氧化性和对熔融碱、盐和铁的抗蚀能力。此类制品主要用于高炉的炉身和炉腹，也用于陶瓷窑具。

4.2.4　重结晶碳化硅窑具

亦称再结晶碳化硅制品，是一种无结合物的碳化硅制品，它的结合是靠碳化硅晶粒的再结晶作用形成整体而制得的制品。碳化硅（SiC）为原子共价链结构，晶格能大。在高温不熔化但蒸气压很大，借助于蒸发-凝聚传质来完成碳化硅的烧结。重结晶碳化硅制品的制作工艺是将不同颗粒度的碳化硅原料，按一定配比配料，经成型后在电炉中于真空条件下 2 000℃烧成。

重结晶碳化硅制品具有优良的性能，是理想的窑具材料，常作为烧成电瓷、日用瓷等陶瓷窑的组合窑具，但价格较贵。

几种碳化硅制品的典型性能列于表 8.9-55。

4.3　窑车材料

节能型陶瓷隧道窑的窑车（包括梭式窑窑车）要求轻质、低蓄热、称为轻量窑车。轻量窑车的质量仅为传统窑车质量的 25%～35%，蓄热量相差达 9 倍之多，可见轻量窑车是现代节能型陶瓷窑节约热耗的重要措施之一。

轻量窑车除大量采用轻质耐火制品外还使用陶瓷纤维棉，纤维毡等绝热性能优异的隔热材料。比较通用的配置方案如下：

表 8.9-55 典型的碳化硅耐火制品性能

结合形式性能	氧化物结合			氮化物结合			自结合致密质
	黏土结合	二氧化硅结合	二氧化硅结合	氮化硅结合	氧氮化硅结合	赛隆结合	
最高使用温度/℃ (氧化气氛中)/℃	1 450	1 500	1 550	1 000	1 600		1 650 (2 136)①
显气孔率/%	15	14	14	13	13	15	0
体积密度/g·cm^{-3}	2.52	1.60	2.57	2.60	2.61	2.7	3.10
耐压强度/MPa	> 100	100	105	150	100		
抗折强度/MPa							
室温	22	23.5	21	43	36	48	—
1 400℃	13.5	20	18	40	33	65	12.65 (1 482℃)
热膨胀率/%	0.46	0.47	0.47	0.45	0.47		0.40

① 在惰性气体中。

窑车台面及盖板：堇青石-莫来石制品
四周立柱：堇青石-莫来石制品或碳化硅制品
四周围板：堇青石-莫来石制品
中间空心部分：陶瓷纤维或蛭石填充

堇青石-莫来石板厚约 9 ~ 13 mm，这样的配置往往不用泥浆而采用连锁结构，使立柱安装在窑车底部钢座内，特制的台面板与立柱互锁，纤维层的铺设厚度要高于车面 25 mm 被台面堇青石-莫来石板压紧。窑车上装载的窑具及被烧坯体的质量全部由立柱承载。

编写：张用宾（中国建筑材料研究院）

第 10 章 耐火材料的回收利用

1 基本概况

耐火材料广泛应用于冶金、玻璃、水泥、石油化工、环保等各个行业。我国每年消耗 900 多万吨。随着我国经济的快速发展，消耗的耐火材料正在迅速地增加。在消耗的耐火材料当中，从炉子上拆下来大约占 50%。被拆下来的这些耐火材料被称为用后耐火材料。

我国每年产生 400 多万吨用后耐火材料，国内仅有约 20%得到初步利用，大多数用后耐火材料作为工业垃圾被废弃和淹埋。这对于国家是一笔巨大的资源浪费。主要表现在，不但运输和处理这些废弃物需要花费大量的人力、物力和浪费资源，废弃的耐火材料也对环境产生污染，主要表现为：①粉尘；②结晶二氧化硅的矽肺病；③氧化锆原料的放射性；④Cr^{6+} 的致癌性；⑤耐火纤维和石棉的致癌性；⑥沥青和树脂挥发分的污染；⑦废弃耐火材料占据土地。

我国每年产生的 400 多万吨用后耐火材料若能作为二次资源得到充分的利用，不但为我国节约大量的资源，提高社会效益将超过 60 亿元/年。特别对改善和保护环境起到重要作用。因此，对用后耐火材料再利用不但对提高企业效益、社会效益和改善环境有重要意义，而且也是利在当代功在千秋的大事，为我们的子孙后代多留下一些资源。

对用后耐火材料再生利用的途径或方法有：①优先考虑的是就地再使用，如钢铁厂用后镁炭砖，就近破粉碎后，作为冶金辅料而钢厂直接使用，用后永久层镁砖，只要没有破损，可以再次使用，这样减少了装卸和运输费用；②拆下的耐火材料初级使用，主要是经过破粉碎等粗略加工后作为二次原料使用，如镁炭砖，经过破粉碎加工成不同的颗粒后，添加到镁炭砖配料的生产过程中，用后耐火材料破粉碎后作为铺路材料；③精加工成优质原料，如再生优质镁炭砖等；④经过精加工和处理，使之成为优质的高附加值的材料，如微粉生产和合成新材料；⑤修复使用，如钢铁生产的用后滑板的修复再利用。通过这些途径或方法，国外有些钢厂用后耐火材料的再生利用已经达到了 80%，欧洲也已经达到了近 60%。不同工业耐火材料回收利用率也是不同的。欧洲水泥工业由于已经无铬化，因此大部分耐火材料可以破碎并重新利用。只有不到 10% 的耐火材料未被利用。表 8.10-1 和图 8.10-1 给出了欧洲耐火材料再利用情况。总之，用后耐火材料可能应用的范围是脱硫剂、炉渣改质剂（造渣剂）、溅渣护炉添加剂、水泥的原料、耐火混凝土骨料、铺路料、陶瓷原料、玻璃工业原料、屋顶建筑用粒状材料、磨料、土壤改质剂、再生原来的耐火产品等。

表 8.10-1 耐火材料物料总平衡

项目	定形制品 /kt	不定形制品 /kt	总产量 /kt
熔解于产品或副产品中	600	490	1 090
用户回收或非耐火材料应用	300	500	800
作为耐火材料原料再利用	550	100	650
废渣填埋	300	250	550
总消耗量	1 750	1 340	3 090

因为耐火材料种类很多，用后耐火材料也同样如此。不同种类的耐火材料可供回收再利用是不同的。因此，耐火材料再生利用是一项非常复杂的工作。用后耐火材料的分类见表 8.10-2。

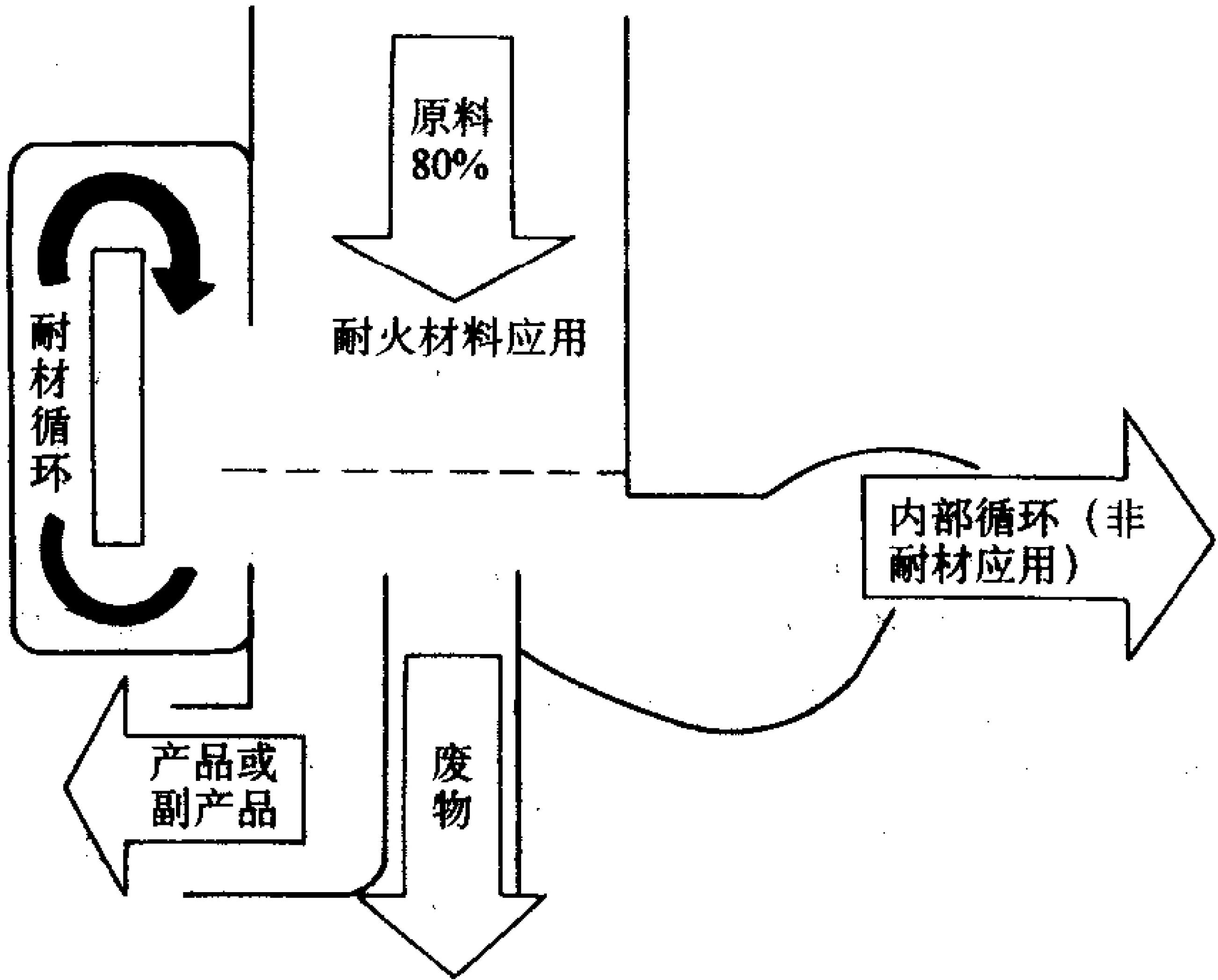


图 8.10-1 耐火材料物料平衡

表 8.10-2 用后耐火材料分类

类别	分类	级别
用后铝硅系耐火材料	刚玉质用后耐材	按密度分成高密度、中密度、轻质
		按制备所用原料分成白刚玉、致密刚玉、棕刚玉和亚白刚玉
	莫来石质用后耐材	按密度分成高密度、中密度和轻质
		按制备所用的原料分成电熔莫来石、合成高纯莫来石和天然莫来石
	高铝质用后耐材	按密度分成高密度、中密度、轻质
		按制备所用的原料分成特级矾土、一级矾土、二级矾土和三级矾土
	黏土质用后耐材	按密度分成高密度、中密度、轻质
		按氧化铝含量不同分为 $Al_2O_3 \geq 40\%$、$Al_2O_3 \geq 35\%$、$Al_2O_3 \geq 30\%$
	硅质用后耐材	按密度分为轻质和重质
		按成分分为 $SiO_2 \geq 98\%$、$SiO_2 \geq 96\%$、$SiO_2 \geq 93\%$

续表 8.10-2

类别	分类	级别
用后含碳耐火材料	用后镁炭砖	分成九个牌号：MT-10A、MT-10B、MT-10C、MT-14A、MT-14B、MT-14C、MT-18A、MT-18B、MT-18C、低碳镁炭砖
	用后铝炭砖	按用途分为塞棒、浸入式水口、长水口、滑板、高炉铝炭砖、铁水包铝炭砖
	用后镁铝炭砖	按所用原料分为电熔原料生产的铝镁炭砖、烧结高纯原料生产的铝镁炭砖和一般铝矾土镁炭砖
		按化学成分分为 $MgO \geqslant 50\%$、$MgO \geqslant 30\%$、$MgO \geqslant 10\%$
	用后镁钙炭砖	按所用原料分为电熔镁钙碳砖、高纯黏镁钙碳砖、普通镁钙碳砖
		化学成分分为 $CaO \geqslant 50\%$、$CaO \geqslant 30\%$、$CaO \geqslant 20\%$、$CaO \geqslant 10\%$，$CaO \geqslant 10\%$
用后镁质耐火材料		按所用原料分为电熔镁耐材、高纯镁耐材、中档镁耐材、普通镁耐材
		按化学成分分为 $MgO \geqslant 98\%$、$MgO \geqslant 95\%$、$MgO \geqslant 90\%$、$MgO \geqslant 85\%$
用后镁钙系耐火材料		按所用原料分为电熔镁钙耐材、高纯镁钙耐材、普通镁钙耐材
		化学成分分为 $CaO \geqslant 50\%$、$CaO \geqslant 30\%$、$CaO \geqslant 20\%$、$CaO \geqslant 10\%$
用后镁铝系耐火材料		按所用原料分为电熔镁铝耐材、高纯镁铝耐材、普通镁耐材
		化学成分分为 $CaO \geqslant 50\%$、$CaO \geqslant 30\%$、$CaO \geqslant 20\%$、$CaO \geqslant 10\%$
用后锆质耐火材料	用后氧化锆耐材	用后氧化锆耐材
	用后 ASZ 耐材	用后锆莫来石耐材、用后锆刚玉耐材
	用后锆英石耐材	用后锆英石耐材
用后镁铬质耐火材料		按所用原料分为电熔再结合镁铬耐材、预反应高纯镁铬耐材、普通镁铬耐材耐材
		按化学成分分为 $Cr_2O_3 \leqslant 10\%$、10%~15%、15%~20%、20%~30%、≥30%
用后非氧化物耐火材料	碳化硅砖	黏土结合碳化硅砖、氮化硅结合碳化硅砖、二氧化硅结合碳化硅砖、赛隆结合碳化硅砖、重结晶碳化硅砖、自结合碳化硅砖
	炭砖	石墨砖、半石墨砖、普通炭砖
	用后氮化硼制品	用后氮化硼制品
	用后硅化钼	用后硅化钼
用后铬质耐火材料	用后铬质耐火材料	按化学成分分为 Cr_2O_3：70%~80%、80%~90%、≥90%

用后耐火材料的再生利用远非分类那样简单，因为耐火材料使用后，有很多侵蚀介质进入到耐火材料里，在拆炉和运输过程中也带入很多尘土和杂质，特别是混级现象的发生。在一座使用耐火材料的高温窑炉里，不同位置用的是不同的耐火材料。这些不同的耐火材料性质差别是很大的，而在拆炉和运输过程中，它们混合在一起，这是影响它再生的主要原因之一。

2 用后耐火材料的回收

2.1 用后耐火材料的拆除

耐火材料用在热工窑炉上，当窑炉达到一定的使用寿命时，就要拆除。在使用过程中，窑炉内的物质长期与炉衬接触，它们与炉衬发生化学反应和渗透、扩散和溶解等物理作用，也就导致了窑炉内衬变质或侵蚀，有时用后耐火材料表面黏附了成块的渣，甚至有渗入到耐火材料的缝隙里，形成夹层，如金属片等。特别是不同部位所用的耐火材料不同，它们不能混合在一起，必须分开存放。另一方面窑炉所处的周围环境不同，在拆除过程中，耐火材料窑炉衬就不可避免地黏附杂质灰尘和掺杂有些夹杂物。因此，在拆除窑炉的过程中，应该细心拆除，最好逐层拆除，并且把用后耐火材料分门别类的堆放。在拆除过程中，要小心，不要把周围的泥土、杂物混到或黏到用后耐火材料里去。因为耐火材料是高温相，若混入夹层、黏附物、灰尘、掺杂物等，就会导致出现液相的温度降低，高温下出现液相量增多，因而导致用后耐火材料的高温性能下降，这样就影响的用后耐火材料的用途或质量。

2.2 用后耐火材料的分类拣选

在拆除高温窑炉炉衬耐火材料过程中，往往由于时间限制和有些不同类别的耐火材料难以从现场马上分别出来。因此，现场拆炉过程中把不同耐火材料分类只能是粗糙的，甚至不能分辨，而是一股脑把整个窑炉衬堆放在一起，并且夹杂了不少炉渣、夹杂物、灰尘和泥土等。对于这样的情况，把用后耐火材料从现场清理，并运送到垃圾堆积场后，必须有具有一定鉴别能力的熟练工人专职进行拣选，拣出用后耐火材料，特别是要把不同材质的用后耐火材料分别开来，并且进一步把不同级别的同一材质的用后耐火材料分类出来。这些拣选过程是能够使用后耐火材料再生利用，并能产生高附加值的重要步骤。不同耐火材料的区分，特别是同类耐火材料的不同级别的区分是比较困难的。一定要细心，根据颜色、密度、硬度、强度和砖的尺寸形状的不同进行鉴别而拣选开来。如果不能区分，可能就不能作为耐火材料进行再生，只能作为垃圾被废弃和污染环境。分类拣选是非常重要的。这方面的工作一定要做好。

3 用后耐火材料的处理方法

3.1 去除用后耐火材料内的泥土、灰尘和掺杂物

对于分类过的用后耐火材料，表面黏有灰尘和泥土并掺

杂了一些夹杂物。必须用人工的方法除去。由工人把掺杂物拣出，并且水洗，洗去表面的泥土和灰尘。通过水洗和拣选，把用后耐火材料里的掺杂物、黏附的泥土和灰尘等影响用后耐火材料性能的有害物质去除，使用后耐火材料向纯化前进了一步。

3.2　除去用后耐火材料渣层和渗透层

一般情况下用后耐火材料表面沾有一层炉渣等窑内的侵蚀介质，往往窑内的侵蚀介质还扩散渗入耐火材料炉衬内部，并与耐火材料发生反应形成变质层。渣层和变质层都影响了用后耐火材料的性能，影响到再生产品的高温性能和使用寿命。因此，必须先除去这些有害的成分后才能进行破碎加工。去除的方法有：①人工敲击法，用锤头敲击渣层，把渣层和渗透层敲下来，与用后耐火材料分离；②切割法，不同的用后耐火材料表面黏附的渣层和渗透层的厚度不同，粘接强度不同。粘接强度低时可以敲击下来，但是粘接强度高时，就不能人工敲击下来，这时就应该用机械切割的方法去除。把带有渣和渗透层的用后耐火材料放在切割机上，切除这些有害层。

3.3　破粉碎加工

当用后耐火材料去除了非金属夹杂物等杂物后，可以进行破粉碎加工。因为要再生利用，必须把用后耐火材料加工成不同的颗粒才行。加工是在各种破粉碎设备中进行的。先经过腭式破碎机进行粗碎，然后经过圆锥破碎机、对辊破碎机等进行中碎，再经球磨机等粉碎机进行细磨成细粉。

3.4　用后耐火材料除铁

用后耐火材料内含有金属夹片铁和铁屑，用后耐火材料在破粉碎加工过程中，由于机械的磨损和撞击，也会使用后耐火材料内增加铁。耐火材料里金属铁的存在，影响了再生耐火材料的性能。当有金属铁掺入耐火材料等产品里，在高温下，金属铁就会氧化生成氧化铁。氧化铁随气氛而变化化合价，这导致体积变化，严重影响了所制造产品的体积稳定性，因而影响的抗热震性和使用寿命。另外，氧化铁的存在，与耐火材料发生共熔化反应，促进了液相的生成和液化温度的下降。因此，导致了产品的高温性能和使用性能下降。因此，必须把金属铁从用后耐火材料里除去。利用铁具有磁性的原理，对用后耐火材料进行磁选。磁选处理是在破粉碎加工的过程中进行的。这样有利于把夹在耐火材料缝隙里的金属铁和破粉碎过程中的机械铁暴露出来而易于除去。还有一种除铁的方法就是酸洗，以后再作介绍。

3.5　均化技术

耐火材料的均化处理已经是成熟的技术。而把它应用到用后耐火材料上应该是非常合适的。用后耐火材料来源复杂，就是同一用户甚至同一窑炉，不同部位所用的耐火材料不一样，要把它完全分门别类地分辨开来是相当困难的。这样就会使用后耐火材料质量波动很大，可能出现不同批次，甚至同一袋里不同位置的用后耐火材料的质量不同，这给使用或再生优质产品带来很大的困难。除了加强拣选分类外，在不能充分拣选分辨开来的情况下，就应该均化处理，使处理出来的用后耐火材料均匀，这样能够做到再生出来的产品性能稳定，否则就可能因为产品质量不稳定而出现问题。均化处理方法是：把所处理的难以分辨的用后耐火材料放在堆场，进行机械或人工掺和均匀，做到均匀分布。这样就能做到以该用后耐火材料为原料生产产品的质量稳定，不会造成高低差别很大的现象发生。

3.6　分离技术

利用破粉碎加工出来的用后耐火材料直接作为原料不能得到较高质量的产品，主要是因为它们由很多不同材料的颗粒组成了假颗粒，并且还含有一些有害成分，只有把这些有害成分除去、转化或者把颗粒团聚体或假颗粒解体才能提高原料的内在质量，才能制造出好的产品。因此，对于破粉碎的用后耐火材料颗粒应该进一步加工处理，分离出用后耐火材料的不同成分，这样的用后耐火材料才能成为更有价值的原料，制造出的产品的质量才会更高。对于用后耐火材料分离技术，目前还处于研发阶段，根据经验和有关知识，简要介绍如下。

（1）碾磨方法

把破粉碎后的用后耐火材料进一步碾磨，破粉碎再加工。这样有两方面的用途，一是破坏颗粒的团聚体，使之还本来面目；二是粉末化，使之成为微粉，甚至变成纳米粉，这样用途和附加值就会大幅度提升。

日本对 AOD 炉用后再结合镁铬砖和半再结合镁铬砖进行试验再生研究。除去附着炉渣和变质层后，用破碎机将其粉碎后作为基本原料进行各种处理。用叶轮式粉碎机粉碎到生产砖用原料所规定的粒度，用固定盘轮式轮辗机粉碎到生产砖用原料所规定的粒度，用新开发的“再循环利用原料再生处理装置”粉碎到生产砖用原料所规定的粒度。这三种不同的加工处理好的再生镁铬砖原料的气孔率见表 8.10-3。按一般镁铬砖的粒度组成，并加一次结合剂，用轮辗机混合成泥料，液压机成型，1 800℃以上烧成。列表 8.10-4。

表 8.10-3　不同粉碎机加工用后镁铬砖料的显气孔率

项目	混料时间/min	显气孔率/%
叶轮式粉碎机		7.7
轮辗机	2	7.9
	5	7.2
	10	5.8
	20	6.2
	40	5.8
再生装置		6.4～7.1

采用轮辗机粉碎时，随着时间延长，小于 1 mm 部分增加，当大于 20 mins 时，小于 1 mm 的细粉超过 60%。因此，最好不超过 10 mins。

表 8.10-4　使用再循环利用原料生产的镁铬砖的性能

项目	a	b	c	d
原料	叶轮机再生料	轮辗机再生料	再生装置再生料	原始原料
MgO	67.0	65.3	65.3	69.4
Cr_2O_3	19.2	20.4	21.1	20.4
Fe_2O_3	5.0	5.4	5.4	5.0
Al_2O_3	4.3	4.5	4.7	3.6
SiO_2	2.0	1.8	1.5	0.8
CaO	2.1	1.8	1.3	0.7
砖坯密度/$g\cdot cm^{-3}$	3.21	3.21	3.27	3.36
烧成线变化/%	−1.9～−2.5	−1.6～−1.9	−1.1～−1.7	0～−0.3
体积密度/$g\cdot cm^{-3}$	3.33	3.33	3.34	3.34
显气孔率/%	10.9	11.5	11,7	11.4
热态抗折强度(14 800℃)/MPa	4.3	4.3	8.7	13.1
侵蚀指数	119	120	116	100

由于很好地从用过砖分离出粗粒部分和细粉部分，因此，能确保接近制造原始砖所用原料的性能。存在的问题是细粉量大。此研究成果还可应用于电熔氧化镁原料和其他的电熔原料。

(2) 烧失法

烧失法主要应用于含碳耐火材料，用后的含碳耐火材料内含有碳，直接作为原料应用会使浇注料加水量增加，和产品性能下降，难以做出较高质量的产品。王永利[4]利用石墨在1 000℃以上就很容易燃烧的原理，把用后镁炭砖料中的碳高温氧化掉，从而得到电熔镁砂，并申报了发明专利。在高温氧化气氛下，镁炭砖里的碳氧化烧掉，留下了电熔镁砂，这样可以使得电熔镁砂复原，并可以作为新的电熔镁砂原料使用。这种方法提取的电熔镁砂与用菱镁矿直接电熔得来的电熔镁砂相比，具有成本较低和能就地加工的优点。另一方面该方法只能是把用后镁炭砖的部分利用，把很有价值的石墨给烧掉了，把有价值的添加物经过氧化变成了氧化物，这往往影响了电熔镁砂原料的性能。

(3) 浸渍法

用后耐火材料经过破粉碎得到的颗粒表面很多气孔率，颗粒密度也很低，它严重影响了再生产品的致密度和增加了浇注料的加水量。消除这不利因素的方法之一就是浸渍。即把用后含碳颗粒料经过氧化处理后，用磷酸、金属盐溶液、硅溶胶、金属有机物进行真空浸渍，使浸渍剂进入颗粒气孔里，然后固化或高温处理，使颗粒内气孔减少和颗粒强度提高。用它作为喷补料的原料，加入量小于30%。加水量26%与不含废料的喷补料相当，抗侵蚀性、气孔率和附着性等都相当。而没有经过这样处理的，会导致喷补料的性能显著降低。对于不含碳的刚玉废料，经过浸渍处理，使表面层气孔变小，干燥后，作为浇注料的原料，加入量5%～30%。加水量6%与不含废料的浇注料相当，抗侵蚀性、气孔率和强度等都相当。而没有经过这样处理的，会导致浇注料的性能显著降低。因此，经过浸渍处理的用后耐材会使之制成的产品致密度高和显气孔率低等性能得到显著改善。

(4) 重选法

该方法是利用用后耐火材料的复合成分的密度不同，使它在不同液体介质里上浮、下沉的速度不同而区分开来的。这对于密度差较大的复合用后耐火材料是合适的，如镁炭砖等用后含碳耐火材料。复合它们的主要成分是石墨和电熔镁砂或刚玉以及矾土。石墨的密度只有2.23 g/cm^{3}左右，而镁砂等密度都在3.0 g/cm^{3}以上，这样就可以通过重选而把石墨和镁砂等分离开来。

(5) 化学除去杂质法和转化法

1) 化学反应去除杂质法　通过化学反应把用后耐火材料里的某些杂质转化成可溶解的化合物，用水洗涤而除去。这里有代表性的例子是用后耐火材料里的金属铁。如果不除去会对再生制品产生很坏的影响。对于一般耐火材料可以通过磁选除去，但对于再生优质原料，要求铁的含量极低，并且很细颗粒的铁分布在细粉里，就很难除去。这种情况下，要用稀盐酸冲洗，使铁与HCl反应生成氯化铁，氯化铁溶解于水中，经过冲洗而除之。这对于用后刚玉材料和用后碳化硅材料是非常合适的。

2) 化学转化法　主要是用后耐火材料里含有某些有害成分，经过某些化学反应使之变成无害的物质，这样也就改善了用后耐火材料的性能。目前有下列例子：①用后镁炭砖等用后含碳耐火材料里含有Al_4C_3，Al_4C_3像CaO一样，特别容易与水发生水化反应，并伴有很大的体积膨胀。如果制造产品前不把它除去，就会使再生产品经过高温时水化膨胀而出现裂纹、粉化报废。因此，含Al_4C_3的用后耐火材料要预先经过水化处理。再生制品时不再含Al_4C_3。②在水泥窑、RH、AOD等设备上普遍使用镁铬砖，用后的镁铬砖，特别是靠近工作面含较高含量的Cr^{6+}，严重超过环境标准。大家知道，Cr^{6+}是严重危害人类健康的，Cr^{6+}遇到雨等水时就会溶解，因而污染了环境。必须进行处理才能排放，日本介绍了移去Cr^{6+}的两种方法。第一方法是水泥窑在从（1 350℃→500℃）3 h降温过程中，在氩气＋H_2＋5%CO气氛下，Cr^{6+}可从废弃镁铬砖中基本上除去。第二是由碳还原除去Cr^{6+}。把废旧镁铬砖样埋在石墨粉里，处理温度最好达到1 200℃。这时砖中的Cr^{6+}由380×10^{-6}降到2.6×10^{-6}。在回转窑中通还原气体冷却，会使Cr^{6+}转化成Cr^{3+}。这时的用后镁铬砖就可以按照正常处理工艺制作出合格的原料进行利用。

4　用后耐火材料再生的方法

前述了用后耐火材料的各种处理方法，其目的就是要把它作为原料制成产品，进行利用。原料处理的越好，再生的产品质量越高，附加值也就越高。

4.1　直接使用法

对于永久层以及一些非主要部位，即使窑炉使用了一个炉役，它们损坏很少，有一些砖基本上没有什么变化，像新砖一样。如果把它废弃，实在是浪费。因此，耐火材料的使用者往往把它们直接用到其他非主要部位或更安全的部位。拆下来不加工而直接利用的方法就叫做直接利用法。这里，有很多实际应用的例子。如钢铁厂钢包的永久层黏土砖，将没有损坏的砖直接再砌筑到钢包永久层再用下去；当用一个连浇后，中间包挡渣堰可能有部分几乎没有损坏。有时钢厂就拆下来作为垫砖直接使用。这样做到了物尽其用，避免了浪费。

4.2　初级使用法及降级使用法

把用后耐火材料经过简单地拣选和破粉碎加工成不同颗粒料就使用的方法叫做初级使用。它一般是以少量加入到质量较高的产品生产过程中，即使这样，也显著降低了产品的质量。也有添加较高比例的用后耐火材料到冶金辅料等附加值不高的产品中。因此，产生的附加值也很低，即用后耐火材料的初级使用产生的企业效益和社会效益较低，但是它解决了环保问题，即避免了环境污染。这里列举几个具体的例子。

1) 中国台湾中钢在环境政策的强烈压力下，2001年开始不允许用后耐火材料被废弃。因为政府不允许废弃耐火材料，因此他们的做法是把用后耐火材料搜集起来，经过拣选，和破粉碎加工成不同的颗粒，一部分强制供应耐火材料的厂商收回，以换取下次的订单，中钢称之为“环保订单”。中钢也有一部分留下来自己直接作为造渣剂等冶金辅料使用。

2) 韩国浦项是自己统一加工回收，把夹杂的金属、渣和用后耐火材料分离开来，分离出来的用后耐火材料进行加工成颗粒，处理给耐火材料厂或直接作为建筑铺路材料和冶金造渣剂等。

3) 意大利Officine Meccaniche di Ponzano Venetto公司[7]回收各种炉子、中间包、铸锭模和钢包内衬的耐火材料，并将所回收的耐火材料直接喷吹入炉以保护炉壁。回收废旧耐材的具体步骤是：①通过破碎机将废旧耐材破碎至8～10 mm的细颗粒；②回收细颗粒中的含铁物质作为废钢铁回炉；③将颗粒细小的耐材存入储料仓；④根据要求将这些耐火材料颗粒通过安装在电炉炉顶的喷嘴吹入炉中。有些颗粒是在熔炼开始时向炉内喷吹以直接保护炉壁。

4) 国内把用后镁炭砖经过初步拣选和破粉碎成不同颗

粒后，在生产镁炭砖时，以5%～20%比例混入到新的镁炭砖配料中使用，有时也直接加入溅渣护炉料里。

5）有些耐火材料生产厂家在生产较低档次的耐火浇注料等散装料时，添加一定量用后耐火材料的颗粒料。如用后镁铬砖颗粒料添加到电弧炉出钢口的 EBT 填料里，自开率达到了98%，不次于原始填料的自开率。

6）初级破粉碎的用后耐火材料颗粒制成各种轻质的耐火材料，作为保温使用。

7）用后白云石砖代替轻烧白云石作为 LF 的造渣料，对于钢水沸腾和渣化性脱硫速度方面不影响精炼能力，白云石也可以作为土壤的改质剂，以改良酸性土壤。

8）日本钢铁工业用后的耐火材料主要用作造渣剂，也可作为型砂的替代物，铝镁浇注料回收后做修补料和喷补料。

4.3 中级使用法

把用后耐火材料经过简单地拣选和破粉碎加工成不同颗粒料后，不停留在这初级阶段，而是更进一步进行破碎复合颗粒、物理化学加工和处理，使用后耐火材料更接近原始原料水平。以这样的用后耐火材料为原料生产再生产品的方法称为中级使用法。中级处理后生产产品的质量进一步提高，有些性能达到原始产品的性能和使用结果。因此产生了较高的附加值，给企业和社会带来了更大的效益，同时也解决了环保问题。下面举几个例子。

1）玻璃窑用后 AZS 砖，钢铁加热炉 AZS 砖，经过破碎、磁选、干燥等处理，作为原料，进入电弧炉将其熔化，再熔铸成 AZS 砖，与新砖相同，再生率100%。这样降低了 AZS 砖的生产成本。

2）用后 AZS 砖和用后滑板作为滑板耐火材料的原料。即把玻璃窑用后 AZS 砖和用后滑板，经过拣选、破粉碎处理、除铁等处理后，作为滑板原料，按照一般生产滑板的工艺，生产出滑板，与新的滑板一样。这些用后耐火材料原体是无价值的废料，这样利用就能代替价值6 000元/吨的刚玉和9 000元/吨的 AZS 原料，产生了很大的附加值。

3）在这里值得指出的是用后滑板往往只是中间孔周围的一小部分被侵蚀或损坏，可以把损坏部分切除，再补浇或镶嵌一块新的。再经过磨平和处理。这样的修复式滑板与新的使用效果一样。关于滑板修复方法后面有专门章节予以讨论。

4）某文献介绍用后滑板破碎后，并经过进一步处理后以40%～60%比例加入到 Al_2O_3-SiC-C 浇注料里，这样制成的喷枪使用寿命达到了482次。铝碳滑板破碎后被加入到 Al_2O_3-SiC-C 砖中也取得了良好的结果。日本东芝陶瓷以30%废滑板料加入滑板里取得了与新滑板近似或相同的使用结果。废旧滑板用来制砖也取得了良好的使用效果，表8.10-5给出了加入回收料制造的砖和普通砖性能比较。

5）再生优质镁炭砖　把用后的镁炭砖经过拣选、除铁、水化、颗粒加工等处理，以此为原料，加入量达到了97%，这样再生的镁炭砖的理化指标达到了新镁炭砖 A 级的水平，它的性能见表8.10-6。第四列再生镁炭砖在宝钢300 t 钢包渣线上使用，其使用寿命达到了82次（其中有20次 LF），侵蚀损耗速度仅为1.28 mm/次，还优于新镁炭砖，取得了非常理想的结果。残砖的形貌见图8.10-2。把研制的再生镁碳砖用到120 t 钢包上，达到了120炉次的使用寿命，达到了 MT-14A 的实际使用水平，取得了相当满意的效果。这种再生镁炭砖的成本大幅度下降。

6）用后镁炭砖等含碳耐火材料经过破粉碎后，在窑里经过1 000℃以上氧化除碳，而分离出电熔镁砂。这样的电熔镁砂，没有团聚体，各项理化指标基本上达到新电熔镁砂水平。因此，以它为原料，可以再生出较高质量的镁炭砖、镁砖等镁质耐火材料。

表 8.10-5　普通砖和加入不同回收料砖性能

项目		普通 A	普通 B	改进（加回收料）C	改进（加回收料）D
回收料/%（质量）		0	0	50	60
组成/%（质量）	Al_2O_3	91	91	87	77
	SiO_2	3	3	6	11
	MgO	5	6	—	—
	C	—	—	5	6
110℃×24 h烘干	抗折强度/MPa	4	11	5	6
	抗压强度/MPa	21	55	55	35
1 500℃×24 h煅烧	抗折强度/MPa	10	41	8	16
	抗压强度/MPa	60	206	85	67
	线变化/%	0.6	0.2		

表 8.10-6　研制的再生镁碳砖

MgO/%	80	76	80	77
C/%	12	14	11	14
耐压强度/MPa	60	52	60	52
体积密度/g·cm^{-3}	3.04	3.01	3.08	3.04
显气孔率/%	3	2	3	2
热态抗折(1 400℃,0.5 h)/MPa	13	12	13	12
废砖使用量/%	97	97	80	80

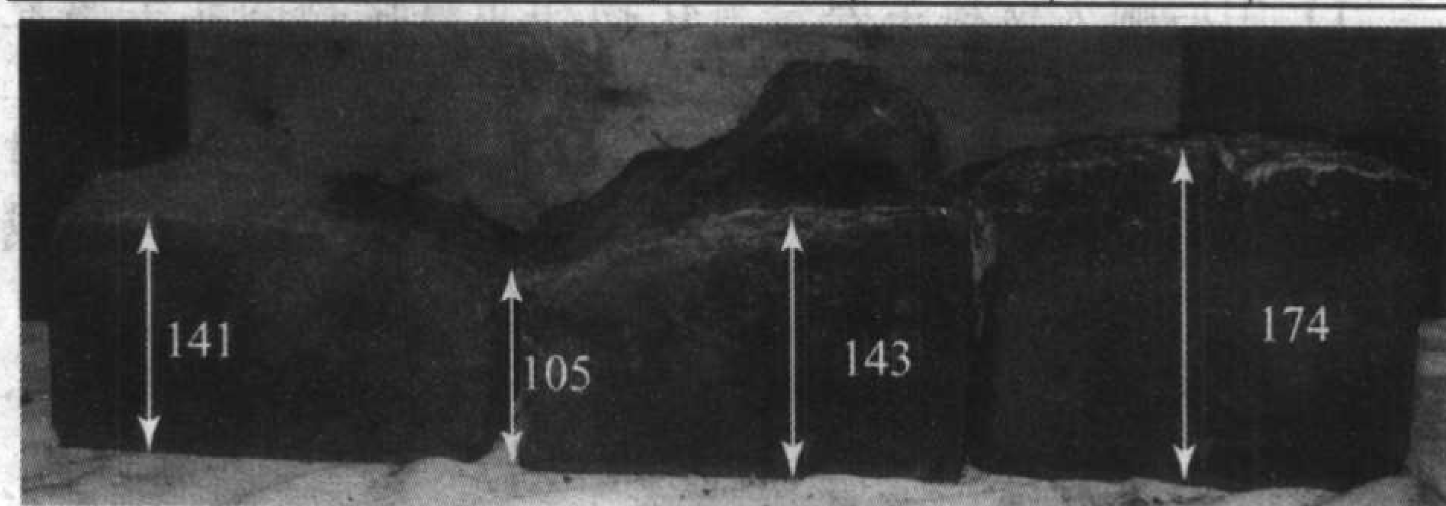


图 8.10-2　再生镁炭砖用后残砖形貌

7）我国把高炉出铁场使用过的刚玉碳化硅碳浇注料，进行破粉碎后，再经过水磨和酸洗后，根据不同颗粒，原料不同的特点，人工拣选出刚玉。这样的刚玉几乎和新原料是一样的。因此用该再生原料可以制造出很好的出铁场浇注料、捣打料等刚玉质耐火材料，当然也可以加工成不同的颗粒作为磨料使用。

8）再生优质铝碳化硅碳砖和浇注料。把优质的高炉主沟用后的刚玉碳化硅炭浇注料进行拣选除渣、破粉碎加工和除铁、再对颗粒进行处理。以此为原料再生 ASC 砖，其理化指标达到了价值很高的优质 ASC 砖的水平，再生的 ASC 浇注料和捣打料的性能也达到或优于相应实际使用产品的水平。这些材料的理化指标见表8.10-7。

9）再生优质铝镁炭砖　把用后铝镁炭钢包砖经过拣选、除铁、水化、颗粒加工等处理。以此为原料，按照优化的铝镁炭砖生产工艺技术生产再生铝镁炭砖。这样再生的铝镁炭砖的理化指标达到了新铝镁炭砖的水平，它的性能见表8.10-8。

表 8.10-7 利用废弃铁沟料再生 ASC 质耐火材料的性能

项目		浇注料	捣打料	ASC 砖
化学成分	SiC/%	10.2	11	10.7
	C/%	2.2	4.0	11.3
	Al_2O_3/%	83	81	83
低温热处理后	体积密度/g·cm^{-3}	2.89	2.89	3.00
	显气孔率/%	16	12	6.3
	耐压强度/MPa	11.4	56.2	40.6
1 450℃，3 h 碳化	体积密度/g·cm^{-3}	2.92	2.86	3.01
	显气孔率/%	17.3	17.7	13
	耐压强度/MPa	119.1	41.4	38.7
用途		出铁沟，沟盖，鱼雷车	出铁沟，铁水包	鱼雷车，混铁炉，高炉

表 8.10-8 再生铝镁碳砖的性能

Al_2O_3/%	69
MgO/%	14
C/%	8.5
体积密度/g·cm^{-3}	3.01
显气孔率/%	8.7
耐压强度/MPa	44.5
使用量	>90%

10）埃及把硅酸盐结合用后的碳化硅经热处理后，以它为骨料，添加矾土和硅灰和磷酸铝结合剂，制成碳化硅－莫来石材料。

4.4 高级使用法

1）用后耐火材料主要是氧化物和非氧化物的非金属复合材料。利用新材料合成原理，可以在拣选和破粉碎加工后，再加入一些材料，利用化学和高温物理原理合成新材料，如以用后黏土砖为原料，进行碳氮还原氮化反应合成 Sialon、SiC、AlN 等高性能的非氧化物材料。

2）提纯用后耐火材料的成分主要是 Al_2O_3、Cr_2O_3、MgO、SiO_2、CaO、ZrO_2 等氧化物和一些 C、SiC 等非氧化物。这些都是非金属材料。如果把它们分离提纯，作为化学试剂或作为合成原料，这样会有非常高的附加值。它应该会有更大的应用前景。如从用后镁铬砖或高铬砖中经过提纯和反应而制得金属铬，可能会有很大的价值。

3）加工成微粉或纳米粉。把用后耐火材料经过拣选破粉碎和除铁等处理后，以它们为原料，把它们加工成微粉甚至纳米粉，微粉和纳米粉有非常广泛的用途。这样应该能产生更高的附加值。

目前用后耐火材料还没有得到充分利用，即使利用也多处于低附加值的直接利用和初级利用阶段。应该说中级利用还处在刚刚发展之中，而高级利用应该还处于萌芽之中。

5 耐火材料修复再利用

此节主要以滑板为代表讲述耐火材料的修复再利用问题。连铸用滑板属于高成本、高消耗产品，在炼钢生产中所占成本比例较大，但使用后一般作为固体垃圾处理，这样不仅浪费了资源，而且由于滑板难以自然消解而严重污染环境。由于用后滑板往往只是中间孔周围的一小部分被侵蚀或损坏，可以把损坏部分切除，补浇或镶嵌一块新的，再经过磨平和处理。这样的修复式滑板可能与新滑板使用效果一样。因此，开展滑板修复再利用技术的研究，不仅仅局限于成本的降低，在清洁生产、环境保护方面也有着深远的意义。

5.1 损坏原因分析

滑板在高温、高冲刷环境下工作。工作方式为下滑板相对上滑板前后往复运动，两者之间既存在滑板开关导致的摩擦也存在由于热膨胀引起的相互挤压受力。钢水的直接冲刷和熔渣的侵蚀也是损坏原因之一。寿命受热机械、热化学侵蚀以及操作条件等因素的影响，具有代表性的损坏方式如下：

1）钢水的冲刷而引起滑板内孔的蚀损；
2）钢水流过造成急剧升温而产生热应力，导致裂纹产生；
3）滑板进行开关操作时，滑板面的磨损；
4）滑板进行节流操作时，凸缘处的剥落和蚀损；
5）滑动面破损，在裂缝处发生的氧化；
6）炉渣对滑板的侵蚀。

显然，以上不同形式的损毁主要集中于滑板的表面和孔周围。实践证明：对滑动水口使用后受损情况的分析表明，滑板的受损部位集中在滑板中心孔边缘向外 8～12 mm 及滑动表面。图 8.10-3 给出了滑板的损毁示意图。图 8.10-4 给出了滑板表面裂纹分布示意图。

5.2 滑板修补工艺概述

一般原则：首先对刚拆下来的滑板要进行适当降温，为避免急冷而出现裂纹最好选择自然冷却。冷却好的滑板先进行扩孔处理：对侵蚀轻微的滑板仅做局部处理；对侵蚀较重的根据实际情况扩孔，再用浇注料修补或镶嵌加工好的芯体（内环），镶嵌时在扩孔内表面及芯体外表面涂抹专门配制的泥浆。芯体采用与原滑板相近或相同的材质，以保证修复的滑板具有与原滑板相近的体积稳定性和可靠性。镶嵌好芯体后对表面进行磨平和后处理。

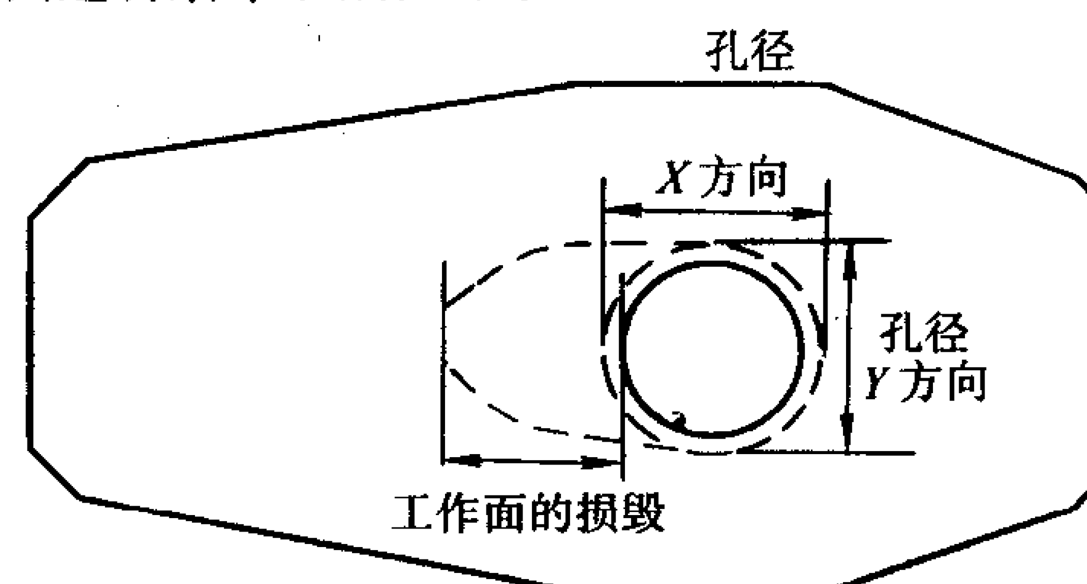


图 8.10-3 滑板的损毁状况：实线和虚线分别表示使用前后的形状

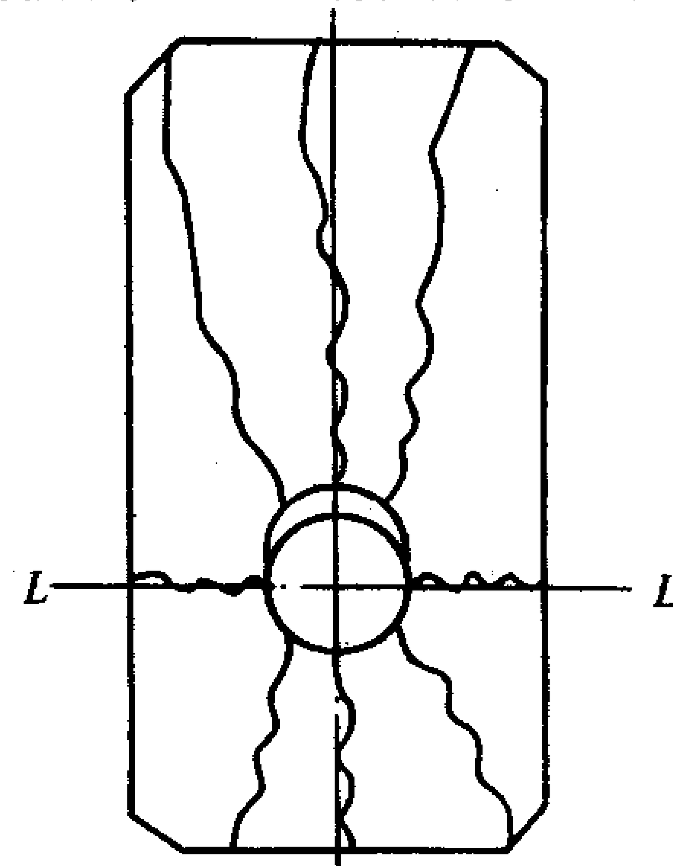
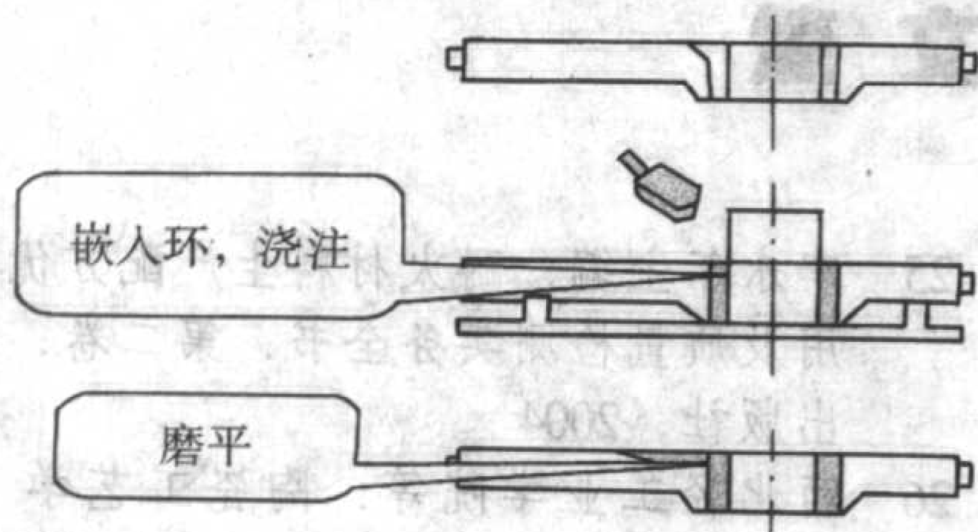


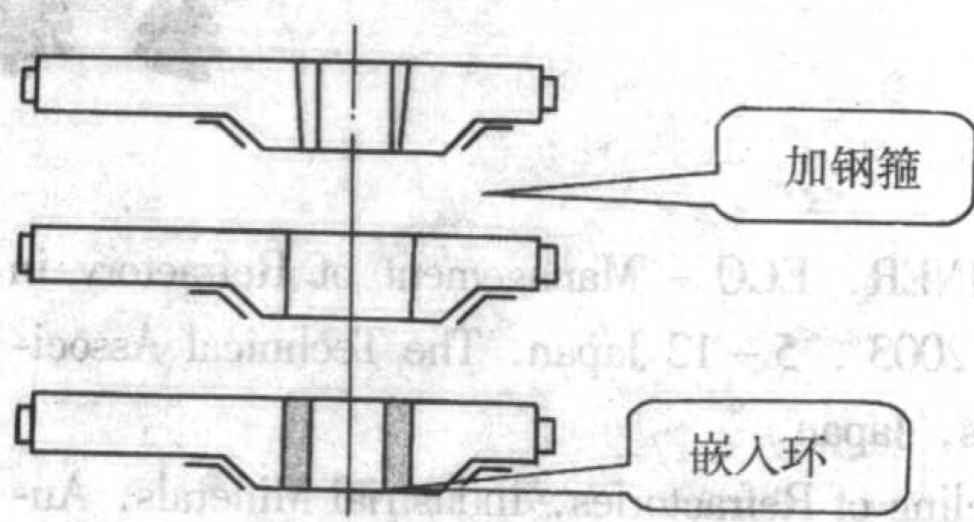
图 8.10-4 残砖中的裂纹分布

对于钢包和中间包滑板的形式是不同的，因此必须首先对旧滑板进行性能确认，甄别，如已经不能修复，则可以做为原料再利用，如可以利用，则根据损坏情况确定修补方法。一般方法有两种，①使用浇注料进行修复。图 8.10-5a 给出了利用浇注料修补的示意图。但是实践表明修补后的滑

板使用寿命低于新滑板的使用寿命，因此现在使用得很少。②圆环嵌入法修补。图8.10-5b给出了滑板修复流程。此种方法被认为是有效的且可靠的，因此目前普遍采用这种方法。



(a) 利用浇注料修复



(b) 下滑板修复流程

图8.10-5 滑板修复示意图

对于中间包滑板，如果是由于扩孔引起的，可以采用把被损坏的部分钻掉，镶嵌新环的方法。下滑板由于行程较短，受损区域较小，修复较容易。

中间滑板受损程度较大，且附着金属，因此必须去掉所有损坏区域，嵌入一块大圆柱环才能解决问题。对于上滑板，由于有导气系统，因此最合适的方法是更换整个导气系统。

对于钢包用滑板，也采用圆环嵌入系统，为去掉附着物，必须钻去较大的破损面，再嵌环，然后翻转，把未经破坏的滑板面作为修复滑板新的工作面，其寿命和新滑板砖相当。具体的修复方法见图8.10-6。

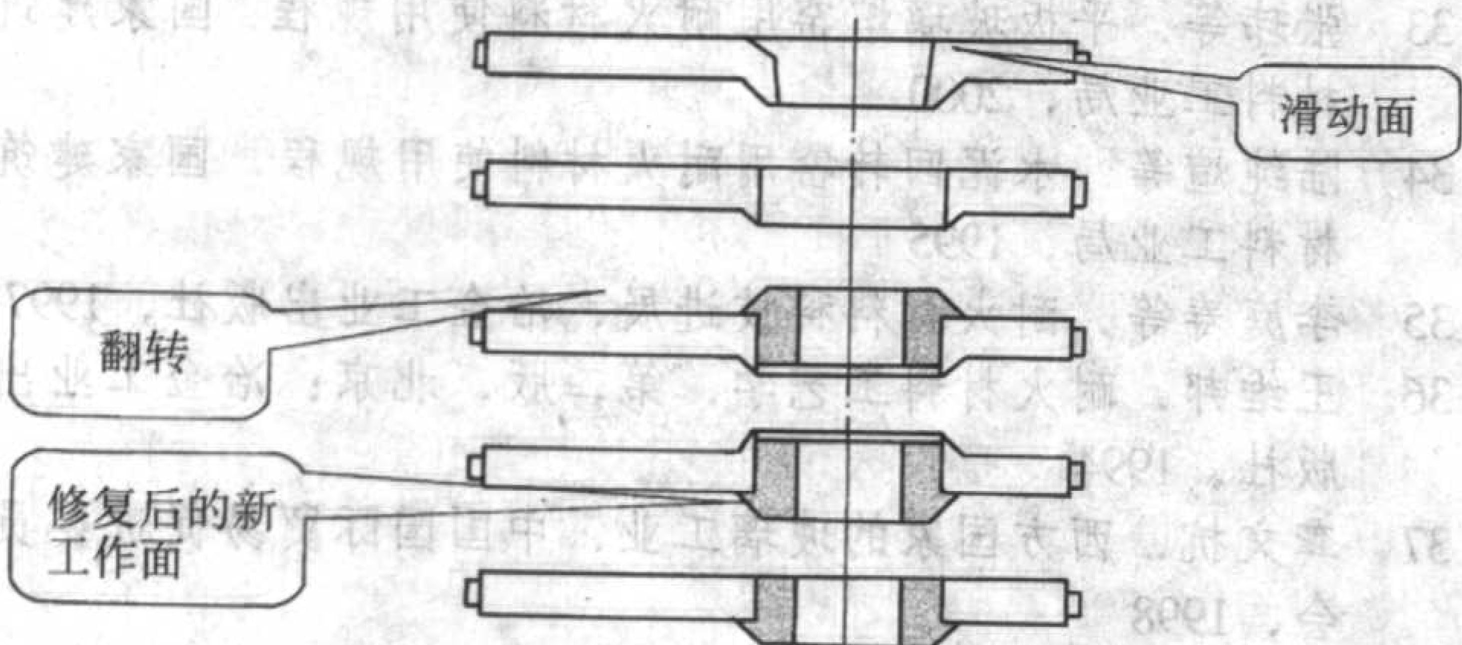


图8.10-6 钢包用滑板修复过程

在实际操作中，必须注意回收利用操作的稳定性，中间包滑板回收利用的使用率稳定在70%，而钢包回收利用率要远低于中间包。

黑崎窑业也提出了环保型滑板的解决方案，采用镶嵌型设计（组合滑板），目的也是为了仅仅替换受损的中间部分，内外部分均采用Al_2O_3-ZrO_2-C材料。其设计图如图8.10-7所示。

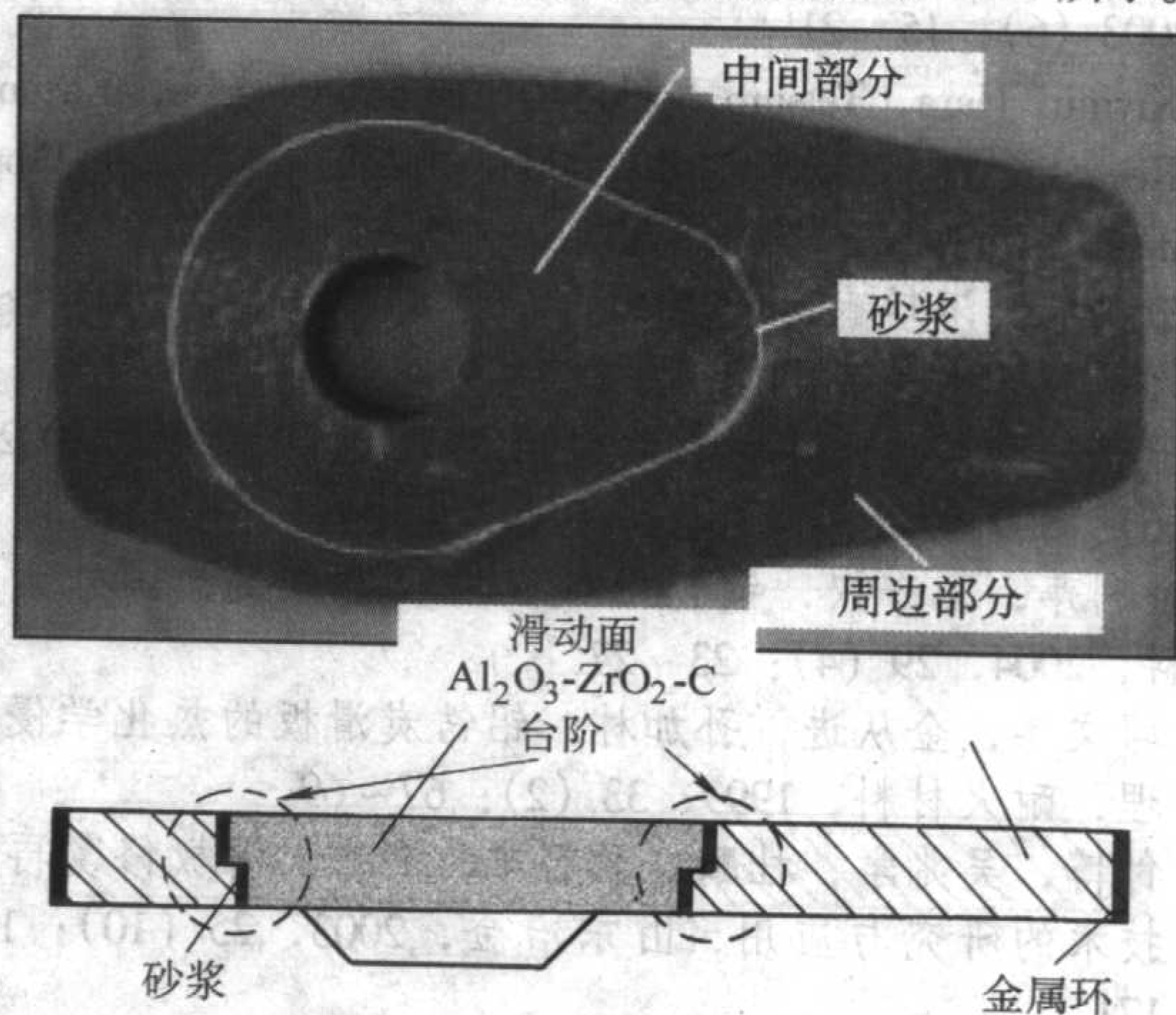


图8.10-7 环保型滑板设计示意图

图8.10-8给出了新滑板和修复后滑板使用状况，修补效果令人满意。可见，只要保证修补部位的高温强度、耐冲刷、热膨胀等性能指标，再辅以特殊涂料涂抹滑板表面、磨平等工艺，确保滑板表面平整度，就可实现滑板无间隙、无阻力滑动的高可靠性、高效益的再利用。不仅可以大大降低成本，而且由此产生的环保效益是难以估量的。

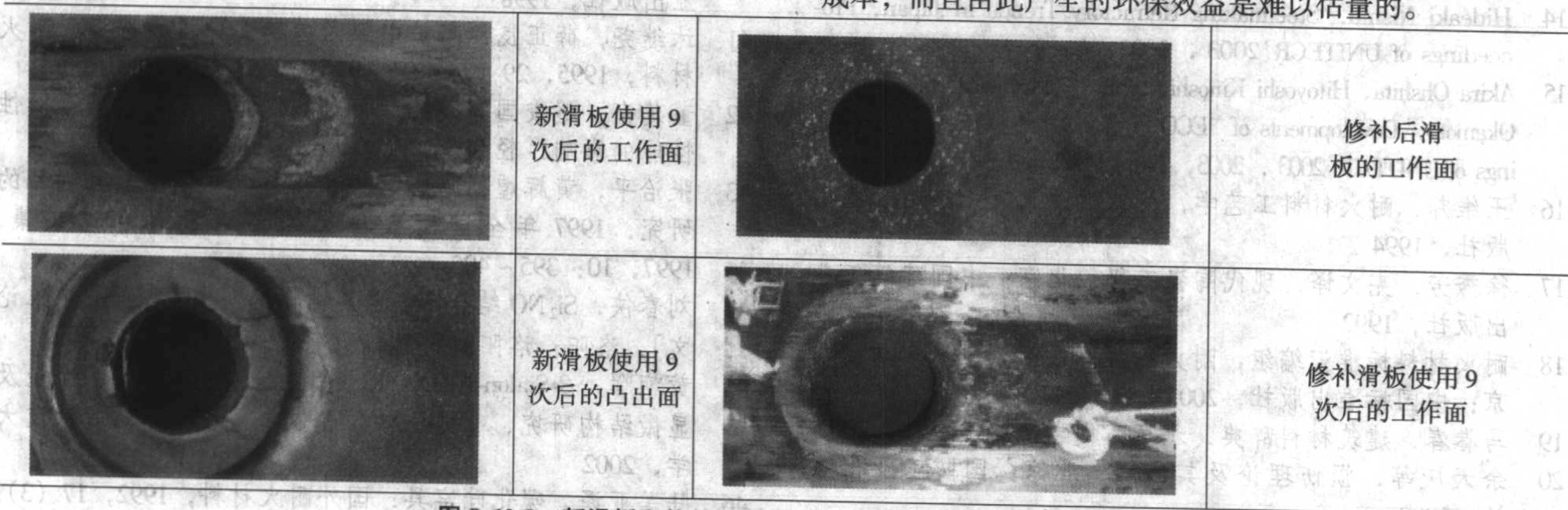


图8.10-8 新滑板和修补滑板在250 t钢包上使用9次后的外观

6 展望

从节约资源、改善环境、提高企业经济效益和社会效益来看，用后耐火材料都必须得到充分利用。世界各国也都充分认识到了这一点，并把用后耐火材料看成是廉价的二次再生资源。因此，用后耐火材料正在得到深入而广泛的研究。通过科技开发，提高用后耐火材料的科技含量和附加值；另一方面，耐火材料消费产业、再循环利用产业和耐火材料生产业之间也正在紧密合作。这都导致了用后耐火材料的再利用率迅速提高，即有向零排放发展的趋势。

编写：田守信（上海宝山钢铁公司）

参 考 文 献

1 DR. AXEL ESCHNER. ECO – Management of Refractory in Europe. UNITCR'2003. 5 – 12 Japan. The Technical Association of Refractories, Japan.

2 Kendall. T. Recycling of Refractories. Industrial Minerals. August, 1994, p32 – 40

3 廖建国译. 使用高级原料的砖再循环利用方法. 国外耐火材料, 2003, 6: 8 ~ 10

4 王晓峰译. 滑板砖再利用工艺的进展. 国外耐火材料, 1997, 8: 16 ~ 21

5 金利萍译. 已用过的滑板再利用技术. 国外耐火材料, 2003 (6): 15 ~ 21

6 Kiyiniri Hara, Tetsuro Fushimi, Etsuhiro Hasebe, Kazuo Ito. Recycling technology of used slide gate plate material. Proceedings of UNITECR'2003, 154 ~ 157

7 田守信. 用后耐火材料的再生利用和发展. 2004全国耐火材料学术年会. 鞍山. 2004, 9

8 田守信. 用后耐火材料的再生利用. 耐火材料, 2002, 36 (6): 339 ~ 341

9 金利萍, 王守权. 钢包用碱性滑板的开发. 国外耐火材料, 2004, 29 (4): 23 ~ 27

10 邱文冬, 金从进, 孙加林. 铝锆炭滑板的热化学侵蚀机理. 耐火材料, 1999, 33 (2): 67 ~ 69

11 付博, 吴兆学, 杜鹏, 孟召来, 费燕. 滑板修复再利用技术的研究与应用. 山东冶金, 2003, 25 (10): 169 ~ 171

12 Kuwabara A, Hoteiya M, Miki T, Ogiso Y, Kawamura T, Fushimi T, Shimoda T. Development of recycling technology for slide gate plate, Proceedings of UNITECR'95, 1995, 2: 56 ~ 63

13 Kuwabara, A. Miki, T. Kawamura, T. Fushimi. Development T. of recycling technology for slide gate plate Taikabutu, 1994, 46 (10): 521 ~ 522

14 Hideaki Nishio. Steelmaking Refractory Trends in Japan. Proceedings of UNITECR'2003. 2003, 1 ~ 4

15 Akira Ohshita, Hitoyoshi Kinoshita, Shigeyuki Takeshita, Tsuyoshi Okamoto. Developments of "ECO Sliding Nozzle Plates". Proceedings of UNITECR'2003. 2003, 146 ~ 149

16 王维邦. 耐火材料工艺学. 第二版. 北京: 冶金工业出版社, 1994

17 徐秀芳, 宪文译. 现代陶瓷工程. 北京: 中国建筑工业出版社, 1992

18 耐火材料标准汇编组. 耐火材料标准汇编. 第二版. 北京: 中国标准出版社, 2003

19 马眷春. 建筑材料辞典. 北京: 化学工业出版社, 2003

20 余天庆等. 损伤理论及其应用. 北京: 国防工业出版社, 1993

21 胡宏泰, 朱祖培, 陆纯煊. 水泥制造和应用. 济南: 山东科学技术出版社, 1994

22 王晓红等. 玻璃窑大碹硅砖尺寸精度亟待提高. 玻璃窑水泥窑用耐火材料技术研讨会. 北海. 2002

23 许晓海, 冯改山. 耐火材料技术手册. 北京: 冶金工业出版社, 2000

24 钱之荣, 范广举主编. 耐火材料实用手册, 北京: 冶金工业出版社, 1992

25 李永年主编. 耐火材料生产配方优化设计与新材料的应用及质量检测实务全书. 第二卷. 合肥: 安徽文化音像出版社, 2004

26 西北轻工业学院等. 陶瓷工艺学. 北京: 轻工业出版社, 1991

27 郭海珠, 余森. 实用耐火材料手册. 北京: 中国建筑工业出版社, 2000

28 李庭寿, 孙睑峰, 张用宾. 耐火材料科技进展. 北京: 冶金工业出版社, 1997

29 毛利民等. 熔铸耐火材料最佳晶相结构控制及综合吹氧工艺系统的研究. 中国建筑材料科学研究院, 1999

30 张玮等. 玻璃熔窑用熔铸氧化铝耐火制品. 中国建筑材料科学研究院, 1990

31 王南宁, 陈作夫等. 大型日用玻璃窑炉耐火材料关键品种的研究. 耐火材料科技进展. 北京: 冶金工业出版社, 1997

32 胡宏泰, 朱祖培, 陆纯煊. 水泥制造和应用. 济南: 山东科学技术出版社, 1994

33 张玮等. 平板玻璃熔窑用耐火材料使用规程. 国家建筑材料工业局, 2000

34 陆纯煊等. 水泥回转窑用耐火材料使用规程. 国家建筑材料工业局, 1995

35 李庭寿等. 耐火材料科技进展. 冶金工业出版社, 1997

36 王维邦. 耐火材料工艺学. 第二版. 北京: 冶金工业出版社, 1994

37 龚文抗. 西方国家的玻璃工业. 中国国际贸易促进委员会, 1998

38 范春阳. 快速烧成陶瓷用轻质低蓄热窑具. 中国建筑材料科学研究院, 1999

39 毛利民等. 熔铸耐火材料最佳晶相结构控制及综合吹氧工艺系统的研究. 中国建筑材料科学研究院, 1999

40 蒋明学, 李勇. 陈肇友耐火材料论文选. 北京: 冶金工业出版社, 1998

41 沐继尧, 薛正良. 高炉中部内衬耐火材料的选择. 耐火材料, 1995, 29 (2): 94 ~ 97

42 董建存, 赵俊国等. 结合相对SiC质材料抗冰晶石侵蚀性能的影响. 轻金属, 2003, 2: 43 ~ 44

43 张治平, 黄辉煌, 赵俊国, 等. 高级碳化硅窑具制品的研究. 1997年全国耐火材料综合学术年会论文集, 1997, 10: 395 ~ 405

44 刘春侠. Si_2NO 结合SiC窑具材料的研究: [硕士学位论文]. 洛阳: 洛阳耐火材料研究院, 2002

45 黄朝晖. β-Sialon-Al_2O_3-SiC系复相材料的制备、性能及显微结构研究. [博士学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2002

46 陆美亚译. 碳化硅窑具. 国外耐火材料, 1992, 17 (3): 51 ~ 54

47 马晓红. Starlight® 重结晶碳化硅窑具的开发与应用. 中国陶瓷工业, 1999, 6 (2): 28 ~ 30

48 王艳香, 谭寿洪, 江东亮. 反应烧结碳化硅的研究与进展. 无机材料学报, 2004, 19 (3): 457 ~ 462

49 余继红, 谭寿洪, 江东亮. 碳化硅质耐火材料的发展与应用. 上海硅酸盐, 1995, No. 4: 193 ~ 202

50 崔之开. 陶瓷纤维. 北京: 化学工业出版社, 2004

51 徐平坤，董应榜．刚玉耐火材料．北京：冶金工业出版社，1999
52 涂料工艺编委会．涂料工艺．上册．第3版，北京：化学工业出版社，1997
53 Barbara Elvers, et al. ullmann's Encyclopedia of Industrial Chenistry: volume A18, Paints and Coatings. Weinhein: VCH Verlagesogellsehaft mbH (Federal Republic of Germang), 1991
54 周建国，牛新书主编．精细无机化工．开封：河南大学出版社，1999
55 姜英涛．涂料基础．第2版．北京：化学工业出版社，2004
56 徐峰．无机涂料与涂装技术．北京：化学工业出版社，2002
57 三代澤良明．無械質コーティンク材料の最近の动向．機能材料，2001，21 (3)：5～14
58 桐生春雄添加．コーティンク．ポリマースの合成上应用．东京：シーエムシー出版，2002
59 市川好男．無械系涂料の種類上の械能特性．涂装技術，1998，(10) 增刊：135～141
60 徐炽焕．无机涂料的最新动向．广东化工，2001，28 (6)：24～26
61 徐峰．应重视无机建筑涂料的发展．中国涂料，2002，(23)：22～24
62 稻田邦成．無械系涂料の特性上通用事例（第の1）涂料技術，1998，(10) 增刊．143～147
63 庚晋，白杉．建筑涂料发展综述．化工文摘，2003，(11)：40
64 无名氏．乳胶漆乳液选择及制备工艺．化工文摘，2003，(10)：49
65 除炽焕．涂料用硅树脂的开发动向．上海涂料，2001，39 (6)：14～17
66 汪国平．日本与韩国的船舶涂料考察．上海涂料，1994，32 (3)：164～169
67 季瑞峰等．水性无机富锌涂料．涂料工业，1999，(9)：7～10
68 虞兆年．防腐蚀涂料和涂装．第二版．北京：化学工业出版社，2002
69 汪国平．船舶涂料与涂装的发展方向（二）．上海涂料，1999，37 (4)：13～14
70 赵金榜．大型钢结构用長效防蚀耐候涂料全套设计方案及施工方法．上海涂料，1995，33 (2)：88～92
71 方俊珍．浅谈重防腐涂料．涂料与应用，2002，(4)：1～12
72 李继军．水性无机硅酸锌防锈漆．上海涂料，2003，41 (5)：19～21
73 屠德岩等．性价比卓越的无机水性涂料．涂料工业，2001，(5)：32～34
74 虞兆年．溶胶-凝胶与涂料．上海涂料，2002，40 (1)：10～12
75 赵金榜．走向新世纪的世界涂料工业动态及其技术发展趋势．上海涂料，2002，40 (1)：16～21
76 葛义谦．水性防火涂料．现代涂料与涂装，2000，(1)：13～15
77 楊群等．膨胀型防火涂料的研究進展．中国涂料，2001，(4)：37～38，46
78 Steffen Hofocker, et al. Sol-Gel－a New Tool for Coatings Chenistry. Progrss in Organic Coatings, 2002, 45: 159～164
79 Mackenzie. J D. Sol－Gel Research－Achierenerts Since 1981 and Prospects for the Futare. Journol of Sol-Gel Science and Technology, 2003, 26: 23～27
80 石淼森．耐磨耐蚀涂膜材料与技术．北京：化学工业出版社，2003
81 Gum J, et al. Industrial Applicotion of Hybrid Sol－Gel Coatings for the Decoration of Crystal Glassware. Journal of Sol－Gel Science and Technklogy 1998, 13 (1/2/3): 183～189
82 Carles G Munger. Inorganic Coating Sysyems. Material Performance, 1991, 30 (11): 34～38
83 刘红伟等．水性防腐涂料．中国涂料，2001，(1)：27～28
84 姜家佩等．新一代水性无机富锌涂料及其应用．现代涂料与涂装，2001，(2)：14～17
85 美中．纳米孔超级绝热涂料．建材工业作息，2003，(11)：21
86 福澤成晴．多械能無械涂料の開關上今后の展望．涂装工学，2000，35 (10)：369～374
87 刘国杰主编．现代涂料与涂装技术．北京：中国轻工业出版社，2002
88 瀬川進．超耐久性光能媒防污涂料rソルシオン/SOLSIN. JETI, 2003, 51 (10): 134～135
89 真柴文教．NO_x 净化光能媒涂料rトアサンクリーン．JETI, 2003, 51 (10): 146～147
90 井上稳．光触媒無械系コーティンク"材の应用展開．工業涂装，2002，(179)：48～51
91 佐伯義光．光能媒械能性コーテインン材の開關．JETI, 2003, 51 (10): 142～145
92 岸本庀次添加．光触媒水性能無械系コーティンク"材．涂装工学，2002，37 (5)：158～164
93 太平化学产業（株）研究開關部．マスクソロン型光触媒上光触媒アパタイト．JETI, 2003, 51 (10): 140～141
94 Robort F. Brady. Newdevelopmentiu Fine－Resistont Coatings. Journal of Protective Coarings & Lings, 2002, 19 (5): 54～57
95 盐田政刮．水在通过あ呼吸あ为水性無械涂料质涂料[ソノコト]．工業材料，2001，49 (2)：74
96 Satas D, et al. Coatings Techology Handbook. Second Edtion, NewYork: Copyright 2001 by Marcel Dekken, Inc
97 張昭等，无机精细化工工艺学．北京：化学工业出版社教材出版中心，2002
98 Brinker C J, et al. Sol-Gel Science. The Physics and Chenistry of Sol－Gel Processing. NewYork: Acadenic Press Inc. 1990
99 Spírkorú M, et al. Prepration and Characterisation of Hybrid Organic/Inorganic Coatings and Films Swrface Cootings International PartB: Coatings Transactions, 2003, 86 (B3): 187～193
100 Wu D T. PC Based Formulation for Coatings, Design and Analgsis. Europeon Coatings Journal, 1996 (6): 424, 426, 428, 430
101 张志焜等．纳米技术与纳米材料．北京：国防工业出版社，2000
102 Etienne P. Tribological Properties of Ormosil Coatings. Journal of Sol－Gel Science and Technology, 1996, 6 (3): 287～297
103 Mockenzie J Mechanical properties of Ormosils. Journal of Sol－Gel Science and Technology, 1997, 7 (3): 151～161

104 符连社等．溶胶-凝胶法制备无机/有机杂化材料研究进展．材料科学与工程，1999，17（1）：84~88
105 Teng G, et al. Novel Inorganic/Organic Hybrid materials Base on Blown Soyabean Oil with Sol/Gel Precursers. Progress in Organic Coatings. 2001，42（1/2）：29~37
106 有贺克彦添加．有械．無械ハイフ″リト″へ″シクル″Cerasome″の作制条件．高分子論文集，2000，57（4）：251~253
107 王德宪．谈谈溶胶-凝胶浸涂法的基本原理．玻璃，1999，26（3）：18~20，40
108 管原義之．ゾ″ルーケ″ル法 与反新レレ机能性無械—有械復合材料：有械修饰セテミツクマ．色材協會法，1999，72（6）：373~381
109 徐進．有机-无机（硅溶胶）复合涂料的制备．上海涂料，2003，41（6）：7~9
110 Huffman Lori, et al. The Emergence of Polysiloxonesas Protective Coatings. Journol of Protective Coatings & Linings, 2003，20（8）：5，6，8，10
111 原地幹人．常温硬化．超耐候、越低污染形変性無械涂料ヤタイツスーパーヤラン．涂装上涂料，2002，635（8）：27~33
112 山形 弘．非污染型ヒテミツクハイフ″リツト″樹脂涂料ヤタイヤハイヒラハルスI．涂料技术．1998，4：72~77
113 芥川寛信．有机无机复合型コーテインク″剂．工業涂装，2003，（182）：44~48
114 Peter Bier. Ungetruebte Aussichten im StrassenVerkehr. Glasoehnliche Spezialbeschichturg macht Polycarbonat als Werkstoff fuer die Autoverscheibung geeignet. Farbe und Lock, 2002，108（1）：42~46
115 Uwe Wienhold, usw. Billige Alternative—Orgonische Polymere Können in hybriden Sol－Gel－Beschichtumgenterre modifizierte S：lane ersetzenm. Farbe and Lock, 2003，109（1）：82~87
116 桐生春雄添加．コーテインク″ポリマーの合成上应用．東京：シーIムシー出版社，2002
117 稻田邦成．無械系涂料的特性上通用事例（如の1）．涂装技術，1998，（10）增刊：143~147
118 徐炽焕．无机涂料的最新动向．广东化工，2001，28（6）：24~26
119 三代沢良明．無械質コーテインク″材料の最近の動向．械能材料，2001，21（3）：5~14
120 徐峰．无机涂料与涂装技术．北京：化学工业出版社，2002
121 周建国，牛新儒主编．精细无机化工．开封：河南大学出版社，1999
122 汪国平．日本与韩国的船舶涂料考察．上海涂料，1994，32（3）：164~169
123 Charles G. Munger. Inorganic Coating Systems. Material Performance, 1991，30（11）：34~38
124 方俊珍．浅谈重防腐涂料．涂料与应用，2002，（4）：1~12
125 虞兆年．防腐蚀涂料和涂装．第二版．北京：化学工业出版社，2002
126 姜家佩等．新一代水性无机富锌涂料及其应用．现代涂料与涂装，2001，（2）：14~17
127 屠德岩等．关于水性无机富锌涂料的若干问题．涂料技术与文摘，2003，（1）：13~16
128 Parashar P, et al. Water-Borne None-Toxic High-Performance Inorganic Silicate Coatings. Surface Coatings international Part B. Coatings Transactions, 2003，86（B3）：209~216
129 汪国平．船舶涂料与涂装技术．北京：化学工业出版社，1998
130 Barbara Elvers, et al. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry：volume A18, Paints and Coatings Weinheim：VCH Verlagellschoft mbH（Federal Republic of Germang），1991
131 Kirk-Othmer. Encyclopedio of Chemnical Technology：vol6, Coatings. Third edition, New York：A Wiley-Interscience Publication, Copyright© 1979by John Wiley & Sons. Inc
132 周文涛等．无机富锌涂料性能及其应用．湖北化工，2002，（5）：26~27
133 郑义．室温固化型无机电热涂料．发明专利申请公开说明书，CN1123809A，1996年6月5日
134 《化工百科全书》编委会．化工百科全书：6，功能性色素——合成气化学．北京：化学工业出版社，1994
135 王受谦等．防腐蚀涂料与涂装技术．北京：化学工业出版社，2002
136 涂料工艺编委会编．涂料工艺．下册．第3版，北京：1997
137 G. Eccleston. Impoct of Zinc Duston the Cure of Solvent-Borne Zinc Silicote Coatings. J. Protect. Coat. Linings, 2002，17（10）：85~93
138 秦国治等．醇溶性无机富锌涂料及其应用．现代涂料与涂装，2001，（5）：26~28
139 秦国治等．大型钢结构的腐蚀与长效涂层防护（Ⅰ）．现代涂料与涂装，2000，（3）：10~12
140 秦国治等．大型钢结构的腐蚀与长效涂层防护（Ⅱ）．现代涂料与涂装，2000，（4）：15~16，19
141 汪源鑫，姜英波．三峡钢结构长效防腐涂层的研究．腐蚀与防护，1997，18（1）：12~13
142 赵金榜．对大型钢结构建造物用长效防蚀耐候涂层设计方案及其测试方法的几点浅见．中国涂料，1995，（1）：42~44
143 Gordon H. Brevoort. Inorganic Zinc-Rich Coatings and Galvanizing：A Comparison. J. Protect. Coat. Linings. 1996，13（9）：66~74
144 战凤昌等编．专用涂料．北京：化学工业出版社，1998
145 松下电工样式会社．亲水性无机涂膜的形成方法及无机涂料组成物．发明专利申请公开说明书．CN1263547A，2000年8月16日
146 虞兆年．溶胶-凝胶与涂料．上海涂料，2003，40（1）：10－12
147 触媒化成工業样式会社．シリカ系無械化合物オルカ″ノゾ″ル．公開特许出報（A）．特開2003－12320．2003年1月15日
148 西日本ポリマー产業样式会社．無械涂料组成物及用 無械涂料并以汇原の施工方法．公開特許出報（A）．特開2003－96335．2003年4月3日
149 张昭等．无机精细化工工艺学．北京：化学工业出版社，2002
150 石淼森．耐磨耐蚀涂膜材料与技术．北京：化学工业出版社，2003
151 AL-Dahounrd N. et al. Wet Coating Deposition of ITOCoatingson Plastic Substrates. Journal of Sol－Gel Science and Technology, 2003，26：693~697
152 Satas D, et al. Coatings Technology Handbook. Second Edi-

tion, New York: Copyright 2001 by Marcel Dekker, Inc
153 市川好男，無械系涂料の种类上管の械能特性．涂装技術，1998，(10) 增刊：135~141
154 高濱孝一．光触媒コーテインク”材．械能材料，2001，21 (3)：23~28
155 福澤成晴．多械能無械涂料の開關上今后の展望．涂装工学，2000，35 (10)：369~374
156 大浜宜史．無械系涂料の特性上通用事例（原的2）．涂装技術．1998，(10)，增刊：148~154
157 江见真．無械系涂料の特性上适用事例（原的3）．涂装技術，1998，(10) 增刊：155~159
158 沖田和正．水性光触媒カテーコーテインク”材の開關．JETI．2003，51 (10)：153~155
159 華國繁榮．耐热涂料の開關動向上涂装展望．涂装技術，1992，(5)：79~84
160 Barbara Elvers, et al. Ullmann's Encydopedia of Industrial Chenistry: voluome A19, Phosphoric Acid and Phosphates, Weinheinn; VCH Verlages and Phosgellschaft mbH (Federal Republic of Germang), 1991
161 大久保庚三．我ガ社の各種耐热涂料．オキツE．涂装技術，1992，(5)：98~101
162 冯莉等．磷酸盐耐热涂料的增刊．涂料工业，2002，(8)：14~16
163 卞大荣．ET-98无机磷酸盐富锌涂料性能与应用．中国涂料，1999，(3)：38~39
164 梶良明．原鳴雪．最近の無械系接着剂（2）．械能材料，1995，15 (4)：11~24
165 徐炽焕．涂料用硅树脂的开发动向．上海涂料，2001，39 (6)：14~17
166 居滋善主编．涂料工艺：第4分册（增订本）．北京：化学工业出版社，1994
167 （美）威克斯 Z W 等著．有机涂料科学和技术．缚杼良，姜英涛等译．虞兆年校．北京：化学工业出版社，2002
168 耿耀宗主编．现代水性涂料工艺．配方．应用．北京：中国石化出版社，2003
169 楊春暉等．涂料配方设计与制备工艺．北京：化学工业出版社，2003
170 磯田裕一．反应性シリーン'サイラワ|°ーツの技術開關．JETI．2003，51 (12)：64~67
171 山形弘．非污染型ヒラミツクハイワ”リット“樹脂涂料ク”イヤハイヒラノメ|ス|．涂装技術．1998，(4)：72~77
172 三代沢良明．良明．ミリカアクリル復合ボリマーの合成あす与以金属表面处理剂上|τの通用．械能材料．2001，21 (3)：15~22
173 徐遁．有机-无机（硅溶胶）复合涂料の制备．上海涂料，2003，41 (6)：7~9
174 Gordon Bierwagen. Next Generation of Aircraft Coatings Systems. Journal of Coatings Technology, 2001, 73 (95): 45~52
175 Blizzard, et al. Organically - modified, Radiction - Curable Siloxane Resin and Method of Moking the Same. V. S. P. 5, 8401428. November24, 1998
176 三代沢良明．良明．シリカ有械復合樹脂在涂装lt=表面处理钢板．铁上鋼，1991，(7)：208~216

第9篇

碳、石墨材料

主 编 李龙土 沈万慈

编 写 沈万慈 张保法 郑永平

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会

碳、石墨材料即为碳质材料或碳素材料（Carbon materials），是指纯碳材料或以碳为主要组成的复合材料。其中应用领域最广、用量最大的是石墨结构的材料。在现代制造业的各个领域，碳、石墨材料都是不可或缺的结构或功能材料。

碳材料与人类文明的发展密切相关。碳材料是人类最早使用的材料，沿用至今并且不断推陈出新，成为当今材料科技发展的前缘。早在人类文明之初，从石器时代向青铜时代的飞跃中，碳作为铜冶炼的还原剂起到了关键的作用。人类社会的近代史是以工业革命为标志的，各种工业产业的形成和发展与碳、石墨材料的形成和发展相互促进、相辅相成。随着 19 世纪冶金、电力等产业的发展，形成了现代碳材料产业。19 世纪 40～70 年代，英国和法国开发了以焦炭为骨料加黏结剂成形，经炭化制造电极、电刷的技术，奠定了碳素产业的基础。19 世纪末 20 世纪初，美国人 E.G.Acheson 研制了高温石墨化技术，制成了人造石墨电极。20 世纪，伴随着科学技术的迅猛发展，碳科学及新型碳材料也得到了迅速的发展。20 世纪 40～50 年代制成了高纯、高密度的核用石墨；50～60 年代发展了化学气相沉积（CVD）及物理气相沉积（PVD）技术，制成了热解石墨及金刚石薄膜；60 年代 J.D.Brooks 和 G.H.Taylor 提出了液相炭化的中间相理论，促进了针状焦和超高功率炼钢电极的发展；50～70 年代开发了碳纤维及其复合材料的技术，在航空航天领域得到了广泛的应用；70～80 年代石墨层间化合物技术的开发研究制得了柔性石墨等新材料；80～90 年代发现了以足球状 C_{60} 为代表的富勒烯，R.Curl、R.Smalley 及 H.Kroto 因此获得 1996 年诺贝尔化学奖，同时，在 90 年代初又发现了碳纳米管，这些发现促进了纳米材料和纳米技术的迅速发展。一百多年来，碳科学的新发现和研究成果，以及近代科技特别是信息技术及空间技术迅速发展的推动，为新型碳材料的研究开发提供了极大的发展空间。

碳是世界上为数不多的在自然界有纯单质矿物存在的元素之一，加之许多有机物很容易炭化而获得相当高纯度的炭，从而使得碳材料最早为人类所认识并应用。碳是唯一具有从零维到三维同素异形体的元素：零维的富勒烯，一维的碳纳米管，二维的石墨，三维的金刚石。碳结构的多样性及其对应的丰富多彩的性能特征，在各种物质中是少见的。同样是纯碳，既可以是硬度最高的金刚石，也可以是柔软滑腻的石墨；既可以呈现为晶莹剔透、光彩夺目，也可以漆黑成墨用作制造黑体；既可以是绝缘体，也可以是良导体；特别是新发现的碳纳米管、富勒烯，既有望制成最坚韧的太空缆绳，也有望制成纳米级的电子元件，如此等等。特别是这么多不同结构的碳，经过不同的化学、物理处理后，成为千姿百态、性能迥异的不同材料，引起了众多研究者的极大兴趣，不断地研究开发出新的碳材料。实际上，碳材料是至今人们研究最多而未解之谜也最多的领域之一。今天，碳材料已经进入了科学技术和人类生活的各个领域。人们预测，碳材料将是 21 世纪最有发展前景的新材料之一。

第 1 章　碳的晶体结构及碳材料分类

1　碳的晶体结构

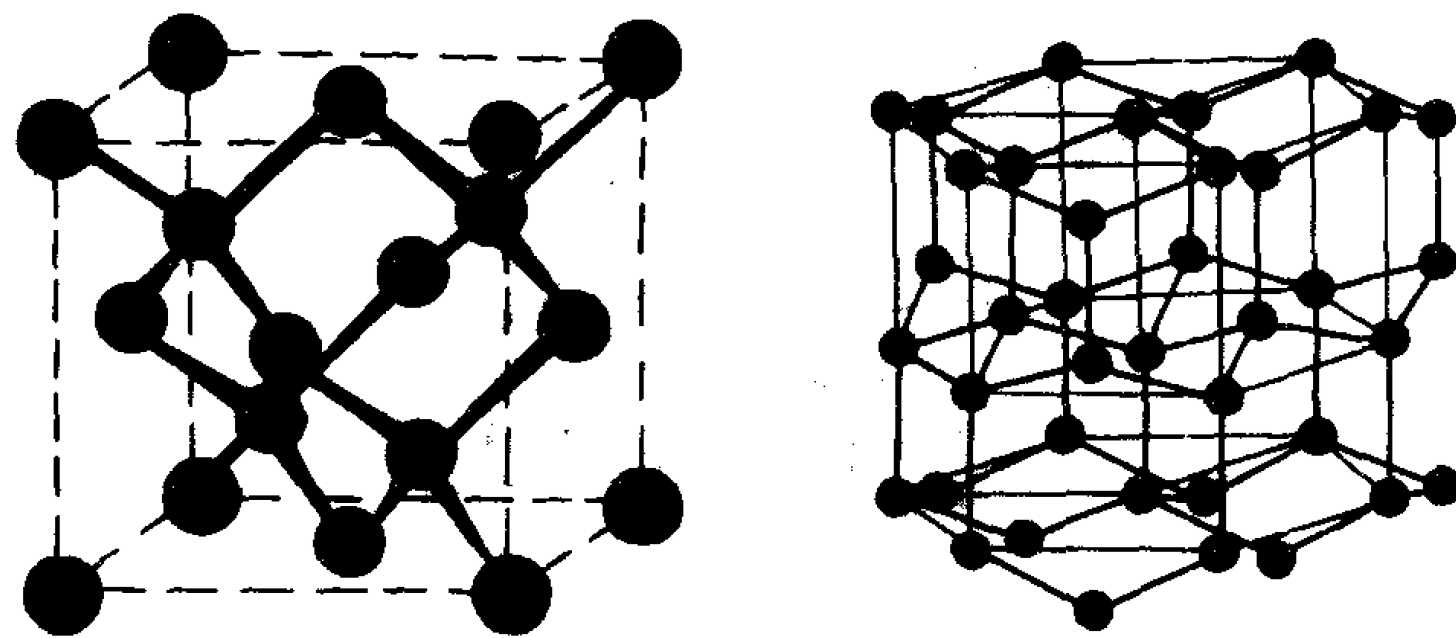
碳的晶体结构可能是人们研究最早而至今仍不完全确定的一个领域。

作为化学元素的碳，其原子序数为 6。按经典原子结构理论，其基态电子层分布为 $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$。外层的 2s2p 的四个电子为价电子，能够成键。但碳原子通常都处于激发态，激发态的电子层分布为 $1s^2 2s 2p_x 2p_y 2p_z$，并且 2s2p 的四个价电子不是单独成键，而是相互杂化后形成杂化轨道的键合。参与杂化的 2p 电子数不同，形成 sp^3、sp^2、sp 三种杂化轨道的键合。由于杂化轨道键合的方式不同，而且不同杂化轨道键合可能共存，因此形成了碳单质晶体结构的多样性，也形成了以碳为基本组成的丰富多彩的有机物。

1.1　sp^3 杂化轨道键合与金刚石结构

sp^3 杂化为碳原子的 $2s2p_x2p_y2p_z$ 四个轨道电子全部都参与杂化，形成四面体键，为四个空间相互夹角为 109°28′的等价键。碳原子间以 sp^3 杂化轨道键合时，每个碳原子与相邻四个碳原子以共价键（σ 键）相键合，形成金刚石结构。有机物中的烷烃就是以 sp^3 键合为结构基础的。

天然金刚石及人工金刚石的晶体结构通常为立方晶系，属面心立方结构（图 9.1-1a）。其晶胞边长为 0.356 77 nm，其 C—C 键长为晶胞对角线的 1/4，为 0.154 45 nm。金刚石中还存在一种六方晶系的金刚石结构（图 9.1-1b），其 C—C 键的键长为 0.152 nm。两种结构的理论密度相同，为 3.52 g/cm³。金刚石中的碳原子在三维空间以 sp^3 强共价型 σ 键结合，形成了自然界最高硬度的晶体，其莫氏硬度为 10，晶体键合能为 348 kJ/mol。有研究指出，在金刚石特别是薄膜状态的金刚石中，可能存在包括立方晶系、六方晶系、菱方晶系的七种结构。



(a) 立方金刚石晶胞　　(b) 六方金刚石晶胞

图 9.1-1　金刚石晶体结构

1.2　sp^2 杂化轨道键合与石墨结构

sp^2 杂化是 2s 的一个电子轨道与 2p 的两个电子轨道相互杂化，形成处于同一平面上，相互夹角为 120°的三个等价的 σ 键，未参与杂化的一个 2p 电子成为垂直于 σ 键平面的 π 键。有机物中的烯烃就是以 sp^2 杂化轨道键合为结构基础的。

纯碳的碳原子以 sp^2 杂化轨道键合时，就形成碳的石墨结构。此时每个碳原子与三个相邻的碳原子以共价键（σ 键）结合，形成碳原子的六角网状平面，每个碳原子的 π 键相互重叠，形成垂直于碳原子六角网状平面的大 π 键，π 电子在六角网状平面上自由运动，呈现金属键的性质。因此，在碳原子的六角网状平面上，碳原子间以共价键（σ 键）和金属键（π 键）双重键合，键合力很强，C—C 键的键长只有 0.142 nm。

碳原子六角网状平面的大 π 键产生的范德瓦尔斯力使碳原子平面相互叠合，形成石墨晶体，由于范德瓦尔斯键是弱

键，碳原子平面层的层间距为 0.335 4 nm。石墨晶体中碳原子平面相互叠合时，只有两种等效的最低自由能叠合方式（图 9.1-2）。因此，按一种方式重复叠合时，碳原子平面的位向按层为 ABAB…分布，组成六方晶系石墨结构，其晶胞参量 a_0 = 0.246 12 nm，c_0 = 0.670 8 nm。按另一种方式顺序重复叠合时，碳原子平面的位向按层为 ABCABC…分布，组成菱方晶系石墨，其晶胞参量 a_0 = 0.364 2 nm，晶棱夹角为 38.49°。菱方晶系石墨也称 β 石墨，它也可按六方晶系画出晶胞，a_0 = 0.246 12 nm，c_0 = 1.006 2 nm。两种晶体结构的石墨，理论密度均为 2.26 g/cm³。

在碳原子六角网状平面上，键合能高达 627 kJ/mol，而层面之间的键合能只有 5.4 kJ/mol，因此石墨晶体表现出很强的各向异性特征。石墨的结构通常为六方晶系，同时往往含有少量的菱方晶系结构。由于层间的结合很弱，所以很容易发生层错导致微区域的结构转换。

(a) 六方石墨晶胞

(b) 菱方石墨晶胞

图 9.1-2 石墨晶体结构

1.3 sp 杂化轨道键合与卡宾（carbyne）

sp 杂化是 2s 的一个电子与 2p 的一个电子杂化，形成一条直线上的两个反向杂化轨道（交角 180°）。碳原子间键合时，以 sp 杂化的一个 σ 键及未参与杂化的两个 2p 电子的 π 键形成线状聚合链（—C≡C—C≡C—）$_n$，其单元结构与炔烃相同，故也称炔碳结构。炔碳的聚合链中 C≡C 键长为 0.119～0.121 nm，C—C 键长为 0.132～0.138 nm。由于 π 电子轨道的共振作用，还可能形成（═C═C═C═C═）$_n$ 聚合链的形式，其键长为 0.128 nm。

自然界天然炔碳结构的纯碳很少，20 世纪 50 年代前苏联学者人工合成了炔碳结构的纯碳，命名为卡宾（carbyne）。卡宾的分子可以为线形链状分子，亦可成为环状的闭合分子，如图 9.1-3 所示。当形成闭合分子（环状碳）时，认为其电子杂化中有 sp^2 的成分。卡宾碳链之间因 π 电子的相互作用而形成不同的晶体结构，如表 9.1-1 所示。

表 9.1-1 一些卡宾的晶体结构

名称	Chaoite 卡宾	α-卡宾	β-卡宾	碳Ⅵ	碳Ⅰ
晶体结构	六方晶系	六方晶系	六方晶系	菱方晶系	六方晶系
a_0/nm	0.895	0.894	0.824	0.923	1.192
c_0/nm	1.408	1.536	0.768	1.224	1.062
密度/g·cm⁻³	3.43	2.68	3.13	2.90	1.46

卡宾主要由人工合成，合成的主要方法有石墨转化法、炔烃催化缩聚法及聚卤代乙烯还原法等。卡宾为白色或灰白色的针状晶体，通常稳定性较差。卡宾作为一种新的碳材料，其制备方法、结构及性能还在继续研究之中。

图 9.1-3 卡宾的分子结构

1.4 富勒烯（fullerene）和碳纳米管

1985 年，Kroto 等发表了 C_{60}：Buckminister – Fullerene 的论文。他们在实验室用高能激光蒸发石墨，在冷凝物中得到了由 60 个碳原子组成的稳定的纯碳分子 C_{60}，并首次提出 C_{60} 具有足球完美对称性的球状分子结构。参考美国建筑家 R. Buckminster Fuller 发明的短程纯圆屋顶结构，命名这种球状碳分子为 fullerene（富勒烯），也称为 buckyball（巴基球）。与 C_{60} 同时存在的还有 C_{70} 等，也是球笼状结构的碳分子。以后，又陆续有人发明了电弧蒸发、苯燃烧等多种制备富勒烯的方法。Kroto 根据 L. Euler 的数学理论，分析了富勒烯笼状结构，得到以下结论：①笼状碳分子的碳原子数只能是偶数；②笼状结构都具有 12 个五元环，与六元环结合构成封闭的笼状结构，其碳原子数 $n = 2 \times (10 + M)$，M 为六元环数；③笼状结构中五元环被完全分隔最为稳定。至今已发现从 C_{32} 到 C_{960} 的多种笼状结构碳分子，其中 C_{60} 具有最好的对称性，为完美的球形结构，具有最好的稳定性，C_{70} 次之，具有近似橄榄球的结构，如图 9.1-4 所示。因此制备富勒烯时，C_{60} 丰度最大，C_{70} 次之。

(a) C_{60} 分子　(b) C_{70} 分子

图 9.1-4 C_{60} 与 C_{70} 的分子结构

富勒烯中碳原子的键合基本属于 sp^2 杂化键合，但由于 π 电子局限于笼状壳面，为三维空间曲面，在空间取向大的 C—C 键具有一定的 sp^3 特性，例如 C_{60} 为 $sp^{2.28}$ 杂化的 σ 键（2s 占 30%，2p 占 70%），垂直球面的 π 键也是半杂化的轨道（2s 占 10%，2p 占 90%）。球面上，σ 键夹角为 106°，σ 与 π 键的夹角为 101.64°。

在 C_{60} 中，每个碳原子与相邻三个碳原子键合。六元环与六元环相连接（6/6）为双键（C═C），键长为 0.139 1 nm。六元环与五元环相连接（6/5）为单键（C—C），键长为 0.145 5 nm。同时大 π 键限域在球面上。每个碳原子与球心的距离都是 0.335 nm，形成一个完美的圆球。由于 C_{60} 是无边界、不带电的游离态，所以它处于自由状态，NMR 测定，室温下，C_{60} 分子每秒旋转 1 亿转以上。橄榄球形的 C_{70} 则绕其长轴旋转，只有在液态空气的低温下才会停止旋转。

富勒烯能聚集为分子晶体结构。真空提纯的 C_{60} 形成面心立方的晶体结构，晶格常数为 1.417 nm。有机溶剂提纯 C_{60} 结晶，与溶剂有关，可以形成面心立方、密排六方或菱方结构的晶体。C_{60} 的这些结构在温度降至约 260 K 时转变为简单立方结构。

C_{70} 也具有多种晶体结构，如表 9.1-2 所示。

表 9.1-2　C_{70} 的晶体结构

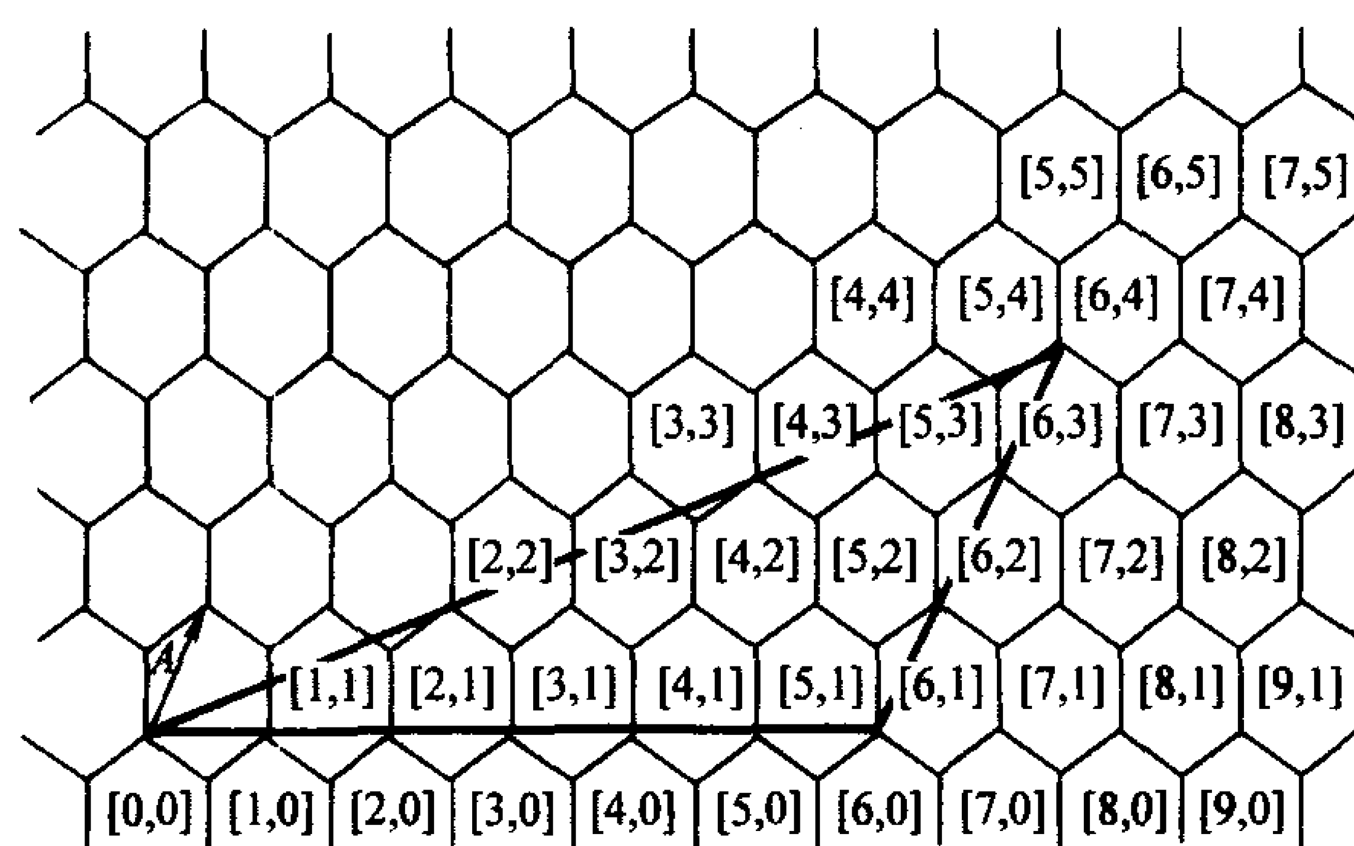
相	结构	晶格参数/nm
Fcc - C_{70}	面心立方晶格	$a = 1.497\ 6(430\ K)$
Hcp - C_{70}	密排六方晶格	$a = 1.054, c = 1.707(383\ K)$
Rh - C_{70}	菱面体晶格	$a = 1.012\ 9, c = 2.785\ 2(300\ K)$
Dhcp - C_{70}	密排六方晶格	$a = 1.011, c = 1.858(295\ K)$
Mc(ABC) - C_{70}	单斜晶格	$a = 1.745\ 7, b = 0.993\ 2, c = 2.777\ 4$ $\alpha = 90.45°, \beta = 90°, \gamma = 119.64°(15\ K)$
Mc(ABC) - C_{70}	单斜晶格	$a = c = 1.996, b = 1.851, \alpha = \gamma = 90°,$ $\beta = 120°(100\ K)$

富勒烯家族除上述以 C_{60}、C_{70} 为代表的球笼状碳分子外，还包括洋葱状富勒烯以及碳纳米管等多种结构形态的碳。

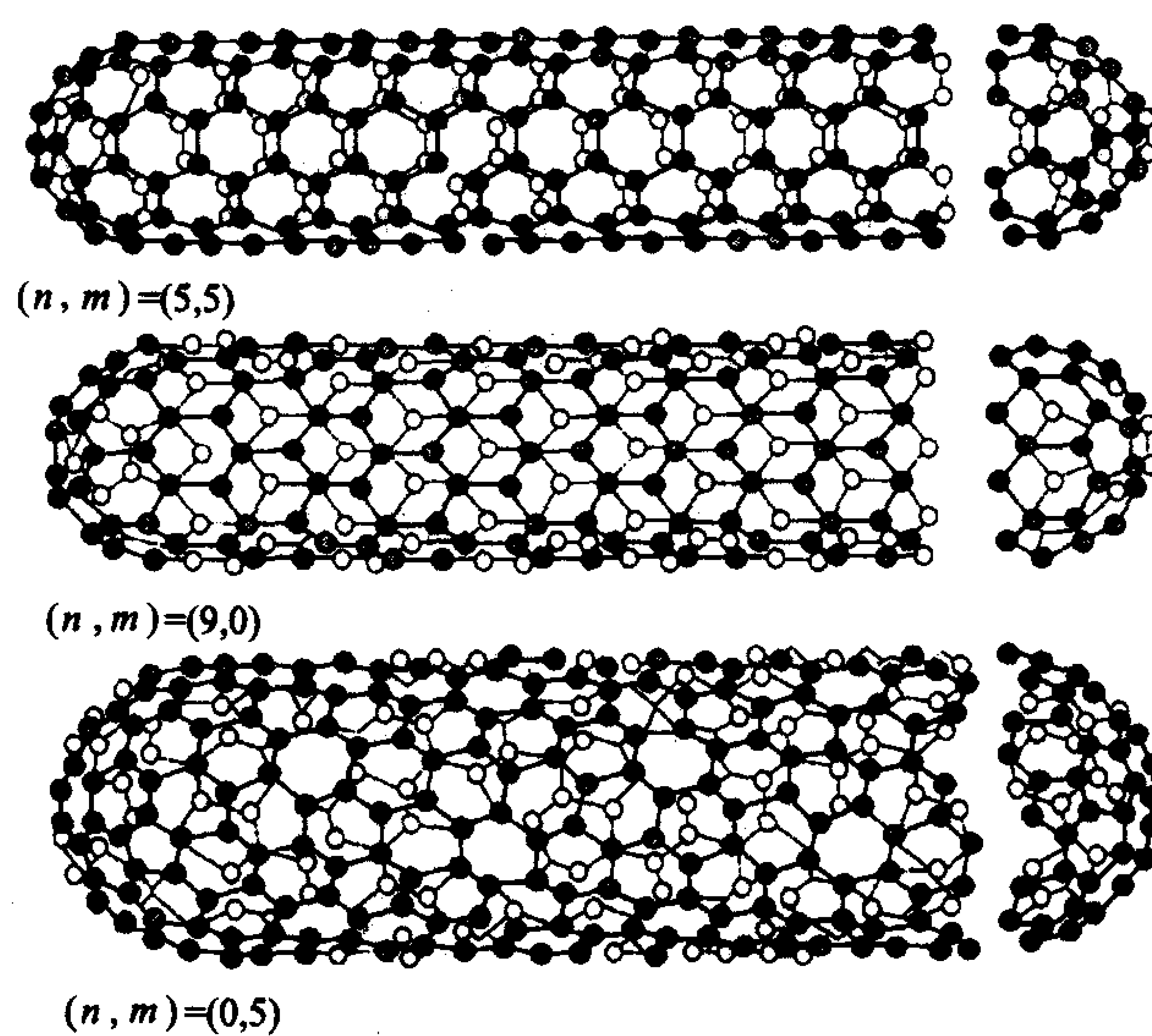
1992 年发现由多层同心巴基球组成的碳分子结构，最多可达 40 层，层间距约为 0.335 nm，称之为巴基葱或洋葱状富勒烯。单层的巴基球可能是巴基葱结构的一个特例。

1991 年日本学者 Ijima 在用高分辨率透射电镜观察电弧沉积笼状碳时发现极细的管状碳纤维，其碳原子按六角网状排列，称之为碳纳米管（carbon nanotubes）。进一步的研究发现存在单壁碳纳米管及多壁（层）碳纳米管。多层碳纳米管层间距约为 0.34 nm。现在制备碳纳米管的方法很多，包括电弧法、激光法和气相沉积法等。

碳纳米管的结构可以看作是石墨层面卷成闭合管状。卷曲的角度不同，碳纳米管的结构各异。为了方便表征，采用向量表示法。图 9.1-5a 为石墨层面的向量图，以一个碳原子为原点(0,0)，其他六角网状平面上的每个碳原子都可以用(*n*, *m*)坐标表示。当石墨层面卷成管状时，原点(0,0)碳原子与(*n*, *m*)的碳原子相重合，该碳纳米管的结构就以(*n*, *m*)表征。(*n*, *n*)结构的为扶手椅型结构碳纳米管，(*n*,0)为锯齿形结构碳纳米管，*n*、*m* 不相等时为螺旋形结构碳纳米管，如图 9.1-5b 所示。碳纳米管端部通常为封闭的，其结构即为笼状碳的结构。



(a) 石墨层面的向量表示



(b) 不同的碳纳米管结构

图 9.1-5　碳纳米管的向量表示

1.5　无定形碳

木炭、焦炭、炭黑、碳薄膜、玻璃碳等由有机化合物热分解后得到的碳质材料，由于其结晶性不明显，称为无定形碳。但微观分析发现，无定形碳的结构是由无数的微晶体堆积而成的。大多数情况下微晶体是由小于 60 nm 的二维乱层石墨结构形成的球体，有的也会存在短程有序的四面体结构的类似金刚石的微结构。

无定形碳中，碳原子的键合主要是 sp^2 杂化方式，同时混合有 sp^3、sp 杂化键。混合键的多少、原子排列的无序程度使无定形碳的结构和性能在非常大的范围内变化。图 9.1-6 给出无定形碳薄膜的三角相图，分别以 sp^3 键（金刚石）、sp^2 键（石墨）及氢键（有机物）为顶点，给出各种无定形碳的键合状态。图中 a-C 为无定形碳，ta-C 为长程无序、短程有序的四面体结构的非晶碳，其性能接近金刚石，“:H”表示无定形碳中含氢。表 9.1-3 给出不同碳的一些结构参数。

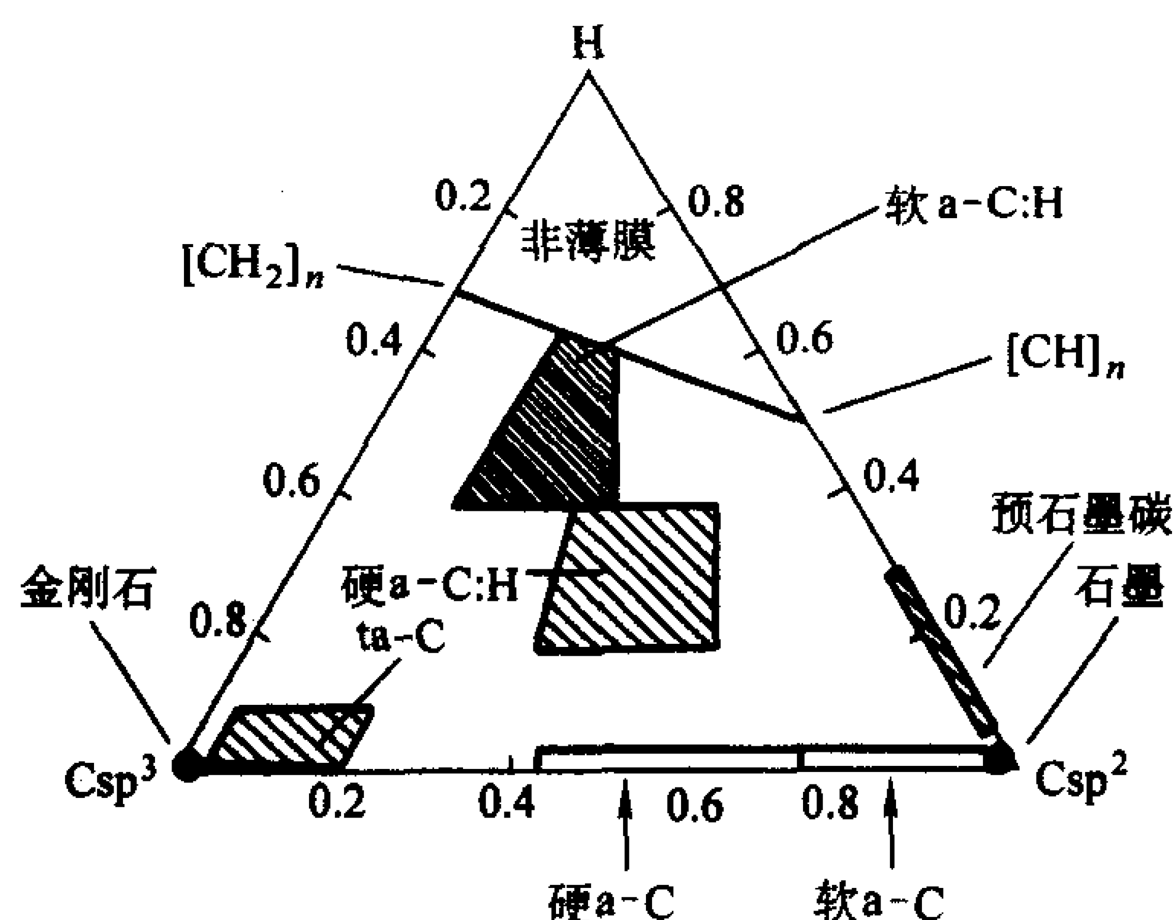


图 9.1-6　无定形碳薄膜的相图

表 9.1-3　不同碳的一些结构参数

名　称	最近邻原子		次近邻原子		密度 /g·cm^{-3}
	数　量	间距/nm	数　量	间距/nm	
金刚石	4	0.154	12	0.251	3.52
石　墨	3	0.142	6	0.245	2.26
玻璃碳	2.99	0.142 25	6.1	0.245	1.49
a-C(蒸发)	3.3	0.143	8.8	0.253	2.0
a-C(溅射)	3.34	0.146	6.7	0.249	2.44
ta－C	3.9	0.152	7.66	0.248	3.2

利用拉曼光谱能有效鉴别金刚石、石墨及无定形碳的结构，图 9.1-7 为金刚石、石墨及某些结构碳的拉曼光谱对比。金刚石的拉曼峰为 1 332 cm^{-1}，由 T_{2g}对称振动引起。单晶石墨具有 1 580 cm^{-1}的单独拉曼峰，由 E_{2g}对称振动产生，称为 G 峰。多晶石墨及无定形碳除 G 峰外，在 1 350 cm^{-1}附近还存在一个峰，称 D 峰，是由 A_{1g}对称振动产生的。

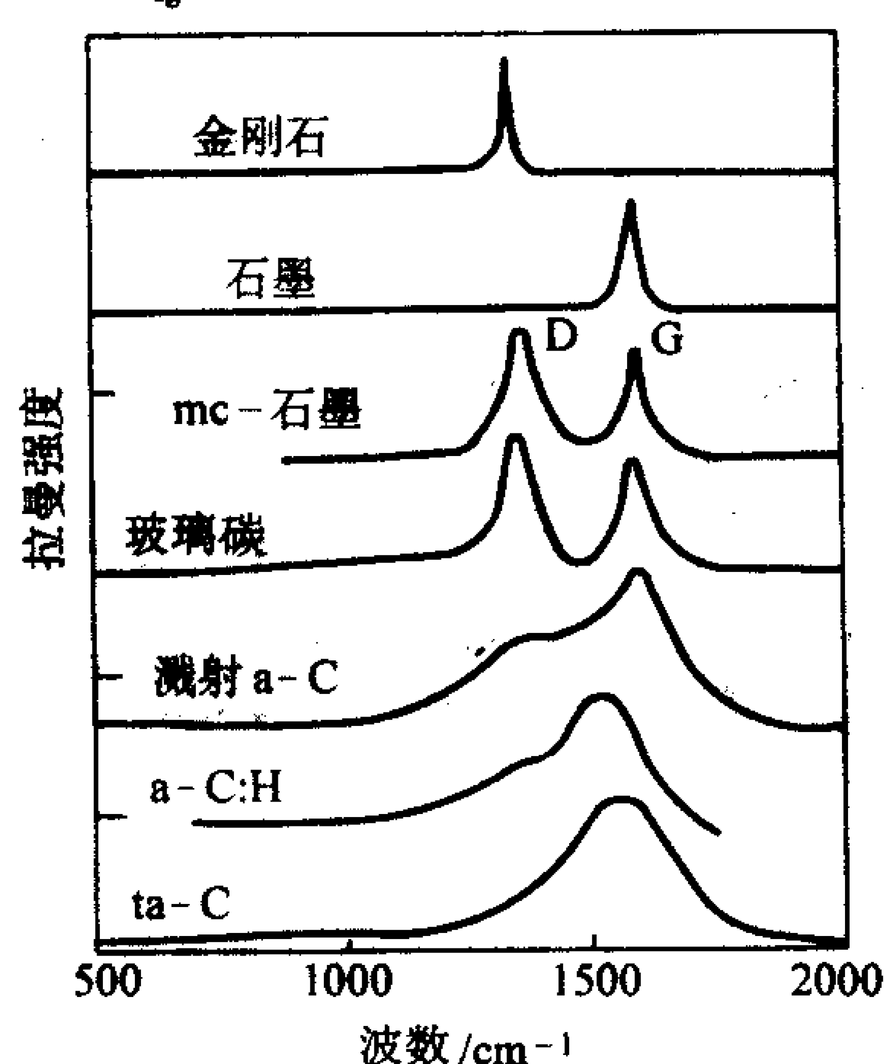
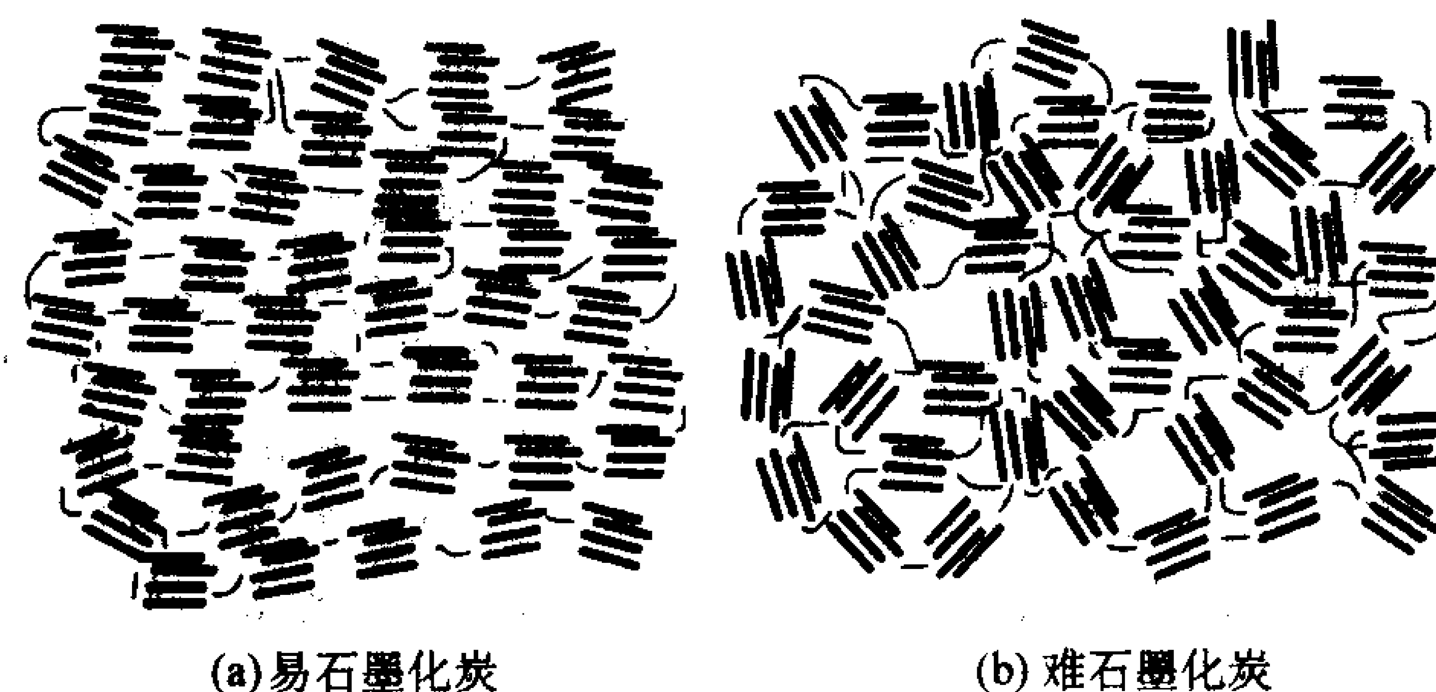


图 9.1-7　几种不同结构的碳的拉曼光谱

常见的无定形碳是具有严重晶体缺陷的石墨型结构。其微晶尺寸很小，并且碳原子网状平面有大量空穴、位错、杂质原子等缺陷，其网状平面堆垛的有序度也很差，网状平面间的平行度(与 c 轴垂直度)很低，其层间距在 0.344～0.370 nm 之间。通常认为层间距(d_{002})大于 0.344 nm 即不具有晶体结构，因此无定形碳也常称为非晶态碳。

无定形碳经 2 000℃以上高温处理，结构缺陷会逐渐消失，趋于石墨结构。由于无定形碳的形成条件不同，其微观结构中交联程度不同导致高温处理的石墨化难易程度不同，可以分为易石墨化炭和难石墨化炭，或软炭和硬炭。石油焦、煤沥青焦及蒽等炭化产物属于软炭，易石墨化；纤维素、呋喃树脂、酚醛树脂等的炭化产物属于硬炭，难石墨化。通常液相炭化的产物易石墨化，而固相炭化的产物难石墨化。图 9.1-8 为无定形碳微观结构模型。



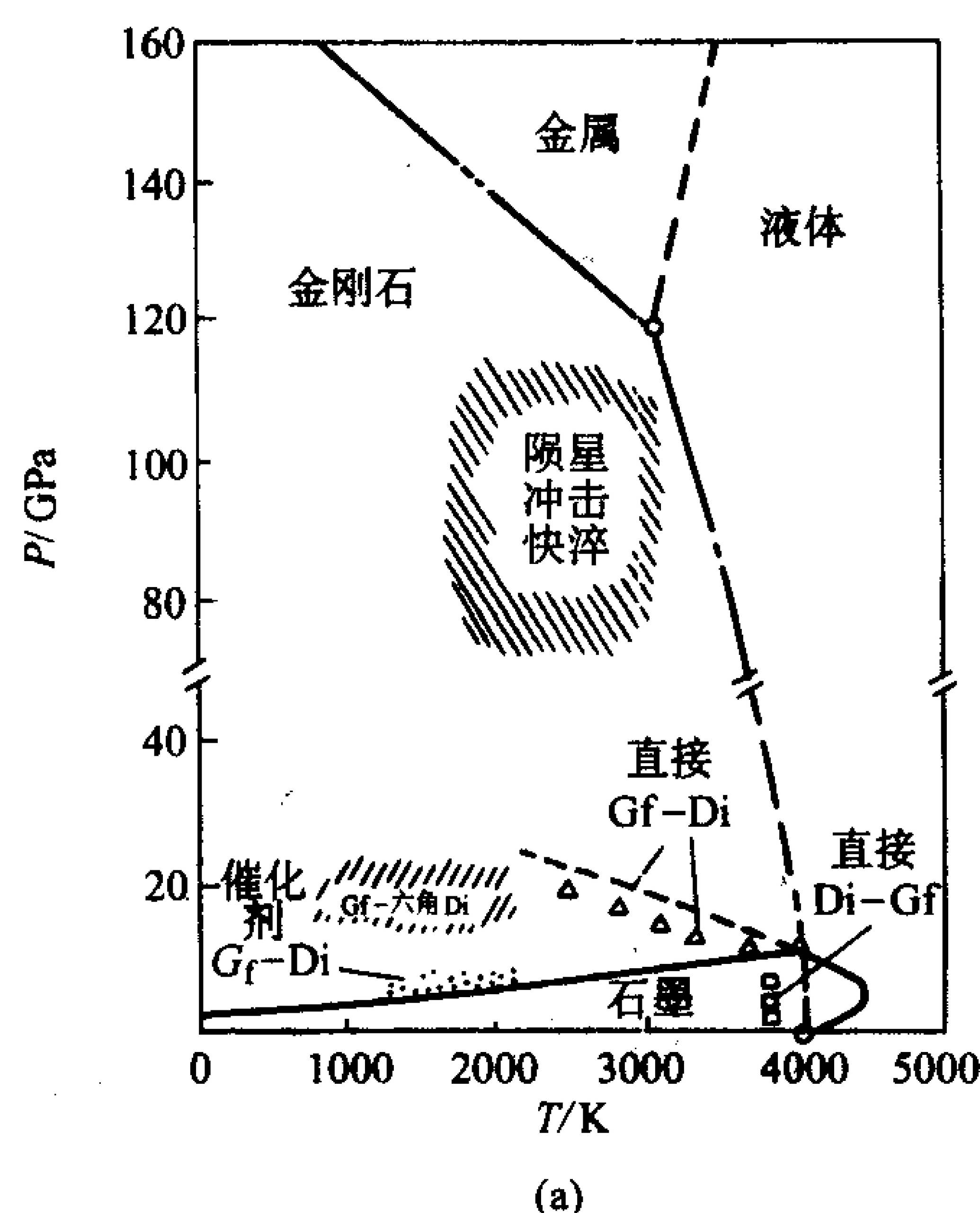
(a) 易石墨化炭　　(b) 难石墨化炭

图 9.1-8　无定形碳微观结构模型

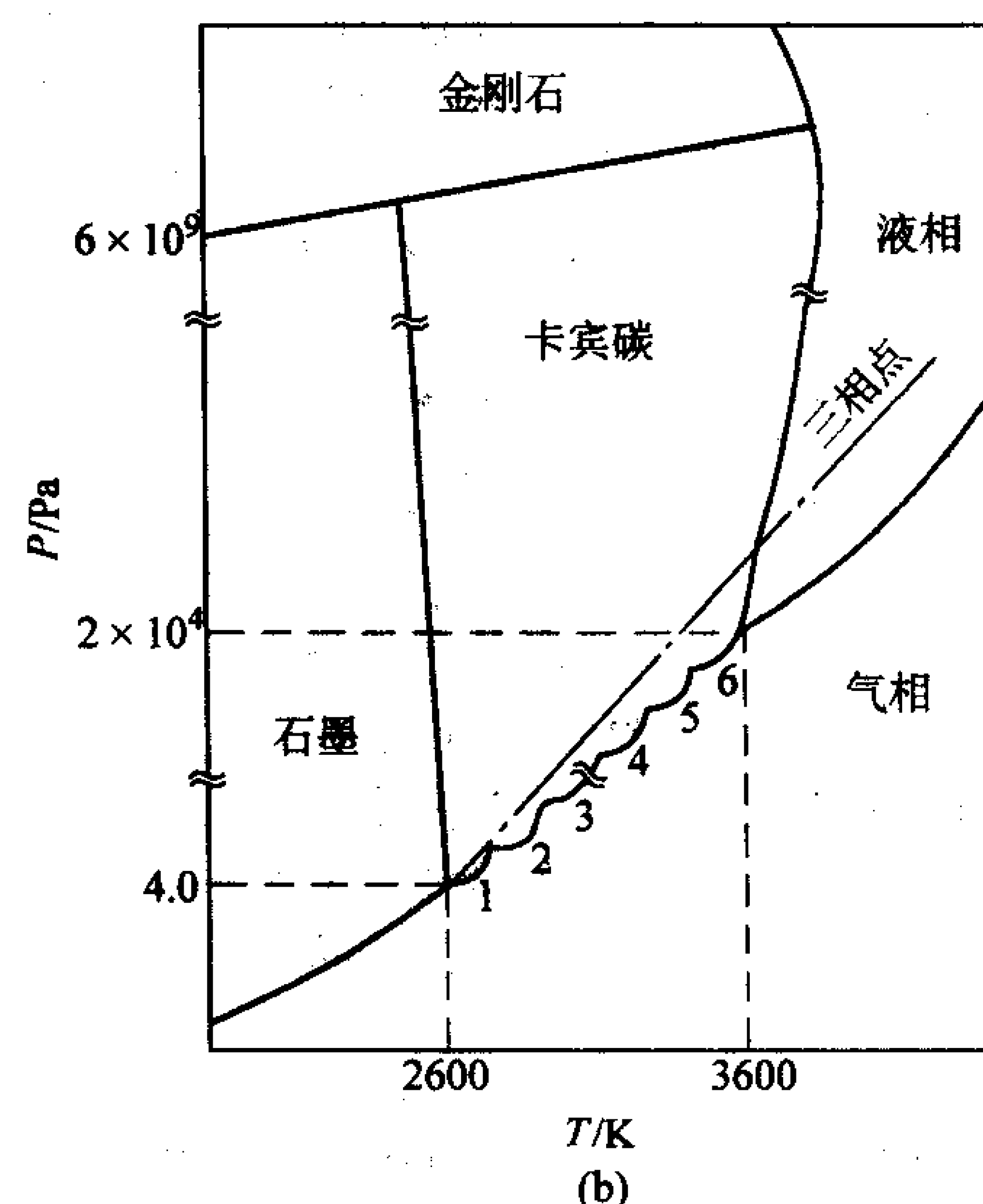
2　碳相图

从上述对碳的键合方式及晶体结构的描述可见，至今已知的单质碳在常温下存在的同素异形体有金刚石、石墨、卡宾、富勒烯四类，并且每一类中又有不同的晶体结构形态。一种单质元素有如此丰富的结构类型，碳可能是唯一的。因此，很难得到完整的碳相图。至今报道的碳相图，主要是石墨/金刚石转变的相图。比较经典的相图如图 9.1-9a 所示。低压下，石墨是稳定相，高压下金刚石为稳定相，常温常压下金刚石是亚稳相。但由于石墨与金刚石的固态相变存在巨大的势垒，所以在一般状况下金刚石和石墨都表现出相当高的稳定性。金刚石只有在 1 700℃以上的高温才能自发转变成石墨，石墨也只有在很高的温度和压力下才能自发转变为金刚石。用石墨人工合成金刚石，在采用催化剂的条件下，也需要 10～20 GPa 的压力和 1 000～2 000℃的高温条件才能实现。在极高的温度和压力下，碳还可能成为金属。

图 9.1-9b 给出了包括卡宾的相图，在 2 600～3 800 K 区间，卡宾存在 6 种不同的结构形态，其中"1"已经确认为表 9.1-1 中的 chaoite 卡宾。



(a)



(b)

图 9.1-9　碳相图

由于碳结构如此复杂，所以发表的许多相图都是在特定材料制备条件下的相图，如图 9.1-6 即为制备薄膜条件下的相图。至今尚未有包括富勒烯的相图。随着碳材料研究的深入及数据的积累，碳相图也会日渐完善，包括更多的信息。

3　碳材料的分类

3.1　不同键合状态的碳材料

本章前述的内容，即从键合状态叙述了不同的碳材料，其中有些如卡宾、笼状碳等，目前还是在研究中的、有应用前景的潜在材料。按键合状态对碳材料分类可以归纳为表 9.1-4。

3.2　天然碳材料和人工碳材料

3.2.1　天然碳材料

自然界存在的天然碳材料主要有金刚石、石墨及煤炭。煤炭为含有大量有机质的无定形碳，主要用作燃料及化工原料，经高温处理去除有机化合物后的焦及煅烧无烟煤，除作冶金燃料、化工原料外，也是人工碳材料的主要原料。金刚石属贵重稀有矿物，储量、产量很少，南部非洲是主要产地，主要用作宝石（钻石），工程中应用的主要是人工金刚石。

表 9.1-4　不同键合状态的碳

sp^3 键合	sp^2 键合	sp 键合	sp^n $(3>n>1, n\neq2)$ 中间态键合		sp^3+sp^2+sp 混合键合
金刚石	石墨	卡宾	$3>n>2$	$2>n>1$	无定形碳
立方金刚石（CⅢ）	六方石墨（CⅠ）	α-卡宾	富勒烯	环状碳	玻璃碳
六方金刚石（CⅣ）	菱方石墨（CⅡ）	β-卡宾	笼状碳 C_{2x}	$C-2x$	炭黑
	CⅦ	无序（CⅤ）	$2x\geq28, 2x=\infty$　$n=2$	$2x=18,24,30,\cdots$	各种焦炭
		CⅥ，CⅧ，…，CⅫ	洋葱碳	$n=1$ $2x=\infty$	合金碳
			碳纳米管		其他

注：CⅠ、CⅡ…的编号，不同文献可能会有不同。

天然石墨是最有价值的天然碳材料。石墨矿产主要分布在中国、印度、斯里兰卡、俄罗斯、马达加斯加、加拿大和巴西等国。我国天然石墨的储量、产量均占世界 2/3 左右。天然石墨按成矿机制不同分为区域变质石墨和煤层变质石墨。区域变质石墨矿为含碳丰富的岩石在一定温度压力条件下变质析出石墨晶体，石墨矿体常与石英、长石等共生。区域变质石墨通常为晶质石墨，晶粒尺寸通常大于 1 μm，颗粒多为鳞片状，也称为鳞片石墨，也有结晶成致密块状的石墨矿。我国的晶质石墨矿主要为鳞片石墨矿，分布很广，以长江以北地区为主。通常石墨含量大于 3% 即有开采价值。我国鳞片石墨产区主要在黑龙江鹤岗鸡西地区、山东胶东地区、内蒙兴和地区及湖北宜昌地区等，矿石品位在 3% ~ 10%。煤层变质石墨是无烟煤经地质变质石墨化形成，矿体品位很高，通常大于 50%，其石墨晶粒一般小于 1 μm，故称微晶石墨，也称隐晶石墨、土状石墨。少数矿体也有晶粒大于 1 μm 的细晶石墨。我国湖南鲁塘是世界上最大的微晶石墨矿之一，吉林磐石以及内蒙等地也有一些矿藏。我国年出口天然石墨 20 ~ 30 万吨，在国际市场上居首位，其中鳞片石墨略占多数。

天然石墨为粉体，限制了其使用范围。天然石墨主要用作涂料、填料及一些人工碳材料的原料。经过深加工后，天然石墨可作为电池、密封等功能材料使用。

卡宾、富勒烯类的纯碳在自然界中极少。

3.2.2　人工碳材料

碳材料由于其众多优异的理化特性，在科学技术的各个领域都有广泛应用。天然碳材料不能满足繁多的使用要求，因此工程应用的碳材料绝大多数是人工碳材料。

人工碳材料中应用最广、用量最大、历史最长的是以炼钢电极为典型产品的碳素工业制品和以电机电刷为典型产品的电碳工业制品。二者的制备工艺基本相同，即以焦、煅烧无烟煤、天然石墨等为骨料，配以焦油、沥青等黏结剂成形，经过炭化、石墨化制成的块状碳材料。这类碳材料也称传统碳材料，其碳原子的键合以 sp^2 型为主，基本为石墨型结构。

随着技术的进步，使用要求的提高，出现了许多不同于传统的黏结成形工艺的新的制备技术。如通过有机物纺丝、炭化制备的碳纤维及进一步石墨化得到的石墨纤维；用物理或化学气相沉积制备的各种碳膜；用石墨层间化合物技术处理得到的氟化石墨、柔性石墨及正在大力研究开发的富勒烯、碳纳米管、卡宾等。通常把这些不同于传统工艺制备的碳材料称为新型碳材料。

人工碳材料中，按制成品的形态、结构将其分为粒状炭、纤维状炭、薄膜炭、成形炭以及以活性炭为代表的多孔炭等。

3.3　碳材料按应用分类

像所有的材料一样，对材料使用者比较方便的是按应用领域分类。传统碳材料中的碳素制品及电碳制品就是典型的按冶金及电工不同应用领域的分类。在本篇的第 4 章将按不同应用领域介绍相关的碳材料。

编写：沈万慈（清华大学）

第 2 章　碳、石墨材料的组织结构与性能

由于工程中应用最广、用量最大的碳材料是以石墨结构为基础的，石墨型碳材料的技术也最成熟。所以本篇的第 2 ~5 章叙述的主要是以石墨结构为基础的碳材料。

1　石墨微晶与乱层结构

绝大多数人工碳材料是由有机化合物热解得到的产物，一般情况下，其结构为石墨型结构的无定形碳。在极小的尺寸区域内，这种无定形碳基体存在不同程度的有序排列结构，即微晶体，它是二维层面混乱堆积而成的乱层结构，如图 9.2-1 所示。乱层结构的层面存在空穴、位错、杂质原子等缺陷，层面的堆叠不是石墨晶体的有序堆叠，有位相的错动及与 c 轴夹角的变化，甚至层面间相互交联，层间距一般大于 0.344 nm。

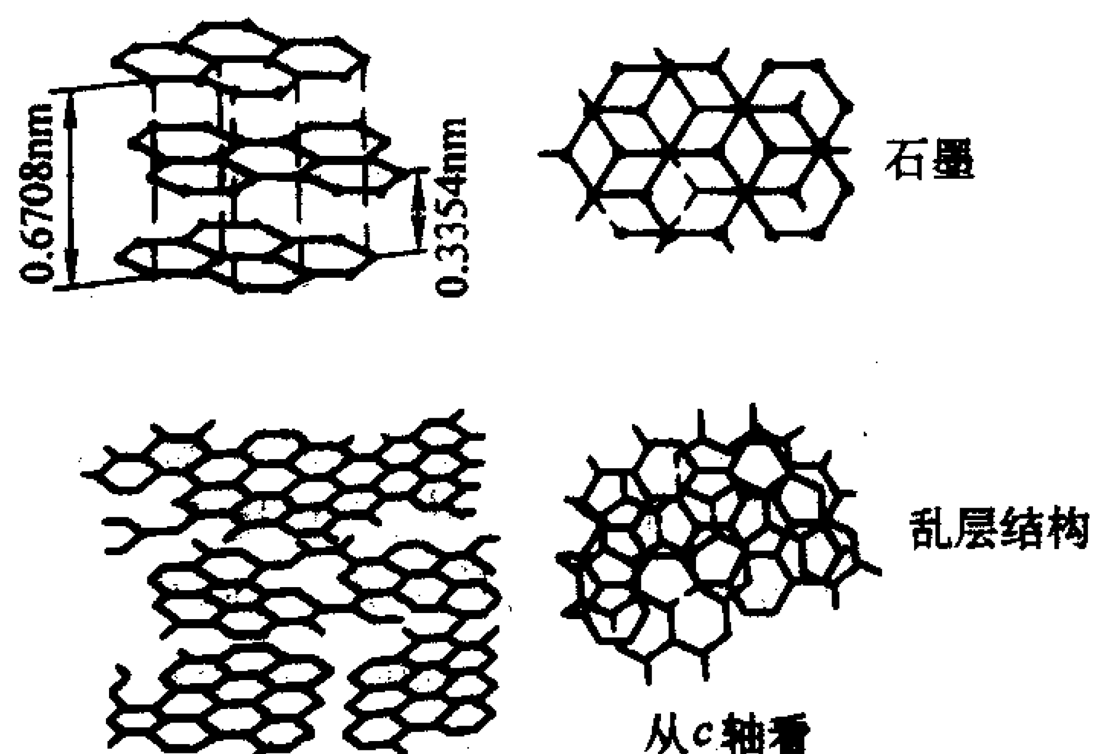


图 9.2-1　石墨与乱层结构层面堆积示意图

乱层结构随着处理温度的提高，会逐渐向石墨结构过渡，即发生石墨化。由于乱层结构形成条件的不同，层面的交联程度不同，表现出石墨化的难易程度不同，如图 9.1-8 所示的易石墨化碳和难石墨化碳。图 9.2-2 为随处理温度升高易石墨化碳和难石墨化碳微晶结构参数的变化。可以看到随温度上升，d_{002} 下降，易石墨化炭趋近石墨晶体的 0.335 4 nm，而难石墨化碳则直到 3 000℃，仍然有较大的 d_{002} 值。微晶尺度 L_c 也随温度长大。

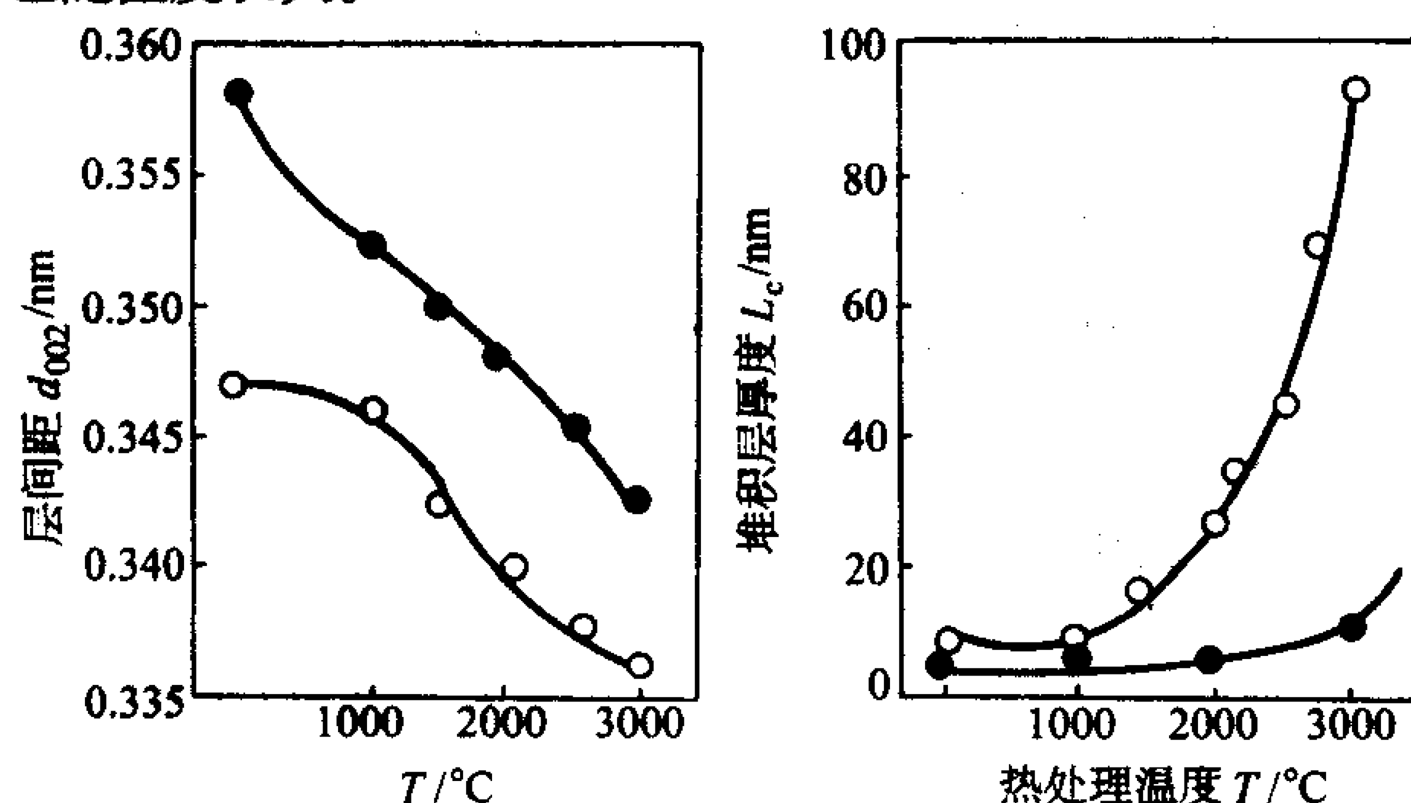


图 9.2-2　随处理温度升高两种炭结构参数的变化
○ 易石墨化炭；● 难石墨化炭

碳层的层间距 d_{002} 值比较好地反映了微晶结构的完整程度，标准石墨晶体 d_{002} 为 0.335 4 nm，大量数据积累确定 d_{002} ≥0.344 0 nm 时，碳晶体完全未石墨化，由此引入石墨化度 g：

$$g = (0.344\,0 - d_{002}) / (0.344\,0 - 0.355\,4) \quad (9.2\text{-}1)$$

式中，d_{002} 为 XRD 实测的层间距值，nm。石墨化度反映了碳材料晶体结构的有序程度，对于同一温度处理的不同碳材料的 g 值反映了不同碳材料石墨化的难易程度。

2　碳、石墨材料的结构缺陷

通常的碳、石墨材料是无数微晶的集合体，结构缺陷不可避免。

从微晶结构上看，存在层面堆积缺陷，同时在层面内也存在大量缺陷。在热解（炭化）温度不高时，六角碳网的边缘上仍连接着不同的官能团，如—OH、═O、—O—、—CH_3、═CH_2 等。这些官能团的存在及相互作用，会造成碳网平面的弯曲、位错。层面边缘悬挂的官能团通常在 1 300℃以上高温处理时能消除。层面内的空位、杂质原子以及碳原子间或碳原子与官能团间还会存在 sp^3、sp 等非石墨型的键合，造成网层平面的变形等。这些缺陷及杂质的存在对碳材料的热、电、磁性能会有很大影响。

微晶的集合远不是紧密无隙的，除了微晶间的界面缺陷外，由于热解过程的气体产生及逸出，会在材料内部造成不同大小的孔隙和裂纹。实际上，这种集合的缺陷是决定实用碳、石墨材料性能的因素。

对于结构缺陷的表征，工程上常用的是真实密度、比孔容积等参量。

真实密度是除去气孔和裂纹容积的单位容积实体炭的质量，真实密度大反映石墨化度高，结晶完善，缺陷少。真实密度可以用溶剂置换法、气体置换法及 XRD 得到。工程中通常采用溶剂置换法得到。表 9.2-1 给出一些碳、石墨材料的真实密度值。

比孔容积是用真实密度与体积密度的差得到的：

$$v = \frac{1}{d_b} - \frac{1}{d_t} \quad (9.2\text{-}2)$$

式中，v 为比孔容积，cm^3/g；d_b 为体积密度，g/cm^3；d_t 为真实密度，g/cm^3。

体积密度是碳材料单位体积的质量。表 9.2-2 给出了碳、石墨材料按比孔容积划分的致密度等级。

表 9.2-1　碳、石墨材料的真实密度

材　料	真实密度/$g\cdot cm^{-3}$	状　态
天然石墨	2.25	原料
天然石墨	2.26	石墨化
石墨电极	2.19 ~ 2.23	石墨化
超高功率石墨电极	2.24 ~ 2.26	石墨化
高强碳纤维	≈1.70	炭化
高模碳纤维	≈2.0	石墨化
高炉炭块	>1.90	炭化
高炉石墨块	>2.20	石墨化
核堆石墨	2.22 ~ 2.25	石墨化

表 9.2-2　碳、石墨材料的致密度等级与比孔容积

致密度等级	比孔容积/$cm^3\cdot g^{-1}$	材料实例
特密级	<0.05	玻璃碳、碳纤维
高密级	0.05 ~ 0.10	核堆石墨、火箭用石墨、细结构石墨
普密级	0.10 ~ 0.15	普密级石墨材料
中等孔度级	0.15 ~ 0.20	石墨电极等
多孔级	>0.5	活性炭、多孔炭

真实密度指标与石墨化度是相关的，反映的是结晶缺陷。而比孔容积反映的是材料集合体的缺陷。与比孔容积相关的

参量还有真气孔率：

$$P_t = \frac{d_t - d_b}{d_t} \times 100\% \qquad (9.2\text{-}3)$$

与其他材料一样，碳、石墨材料还存在诸如晶粒大小、均匀性及因晶粒的择优取向形成的织构等结构缺陷。

3　碳、石墨材料的力学性能

工程应用中作为结构材料的炭材料目前只有金刚石及石墨两类。金刚石与石墨的力学性能截然不同，金刚石是自然界最硬的固体，而石墨则是最软的固体材料之一。

3.1　金刚石与类金刚石薄膜

金刚石的硬度定义为莫氏硬度 10，是最硬的固体。工程中金刚石和类金刚石主要以薄膜形式应用，应用纳米硬度计可以测量其模量。类金刚石薄膜的力学性能与薄膜的密度（与含氧量相关）及键合中 sp^3 的比例密切相关。表 9.2-3 及图 9.2-3、图 9.2-4 反映了这种关系。

表 9.2-3　金刚石、类金刚石薄膜的模量

指标	ta-C	ta-C：H	ta-C 理论值	金刚石
密度/$g \cdot cm^{-3}$	3.26	2.36	3.50	3.52
H/%	0	30	0	0
sp^3/%	88	70	100	100
弹性模量 E/GPa	757	300	822.9	1 144.6
剪切模量 G/GPa	337	115	366	534.3

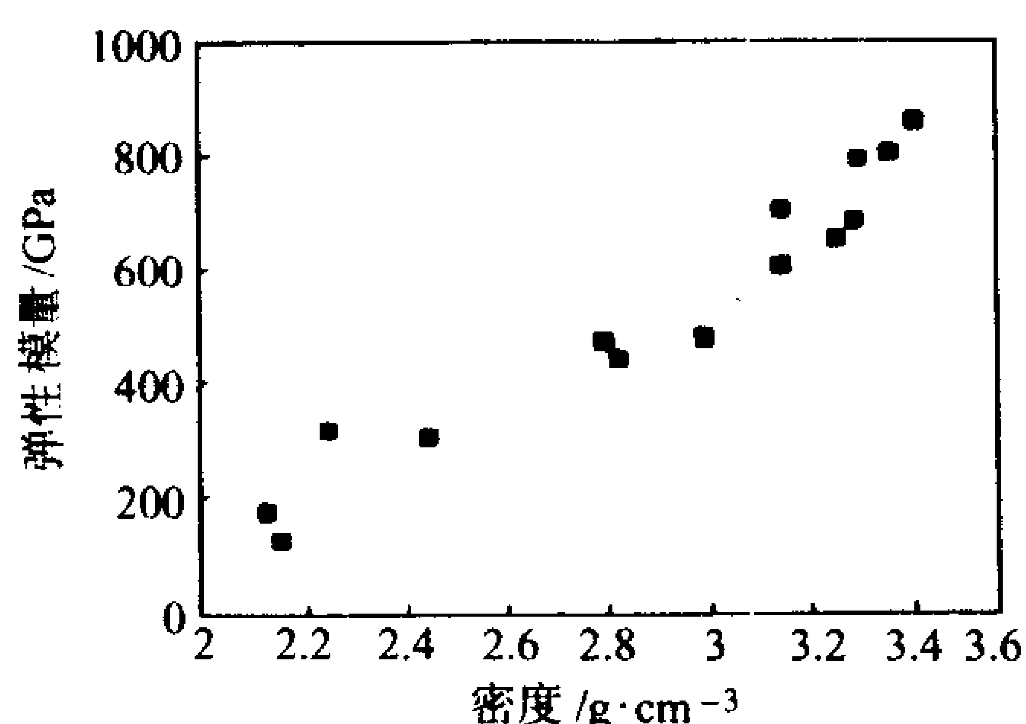


图 9.2-3　类金刚石薄膜弹性模量与密度的关系

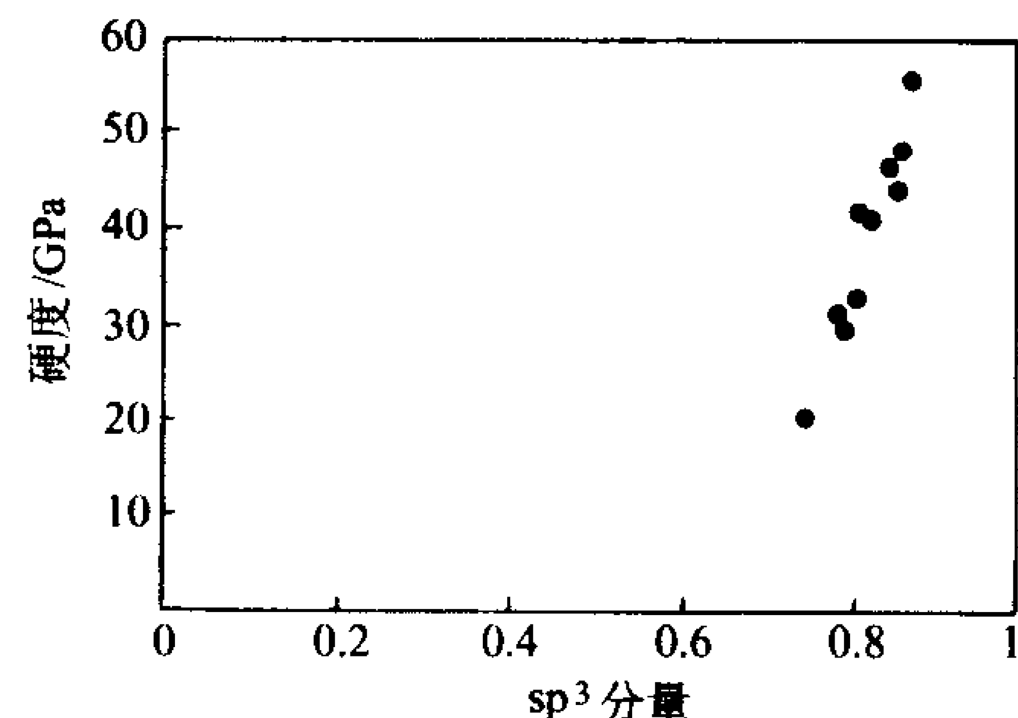


图 9.2-4　类金刚石薄膜硬度与 sp^3 键含量的关系

金刚石及类金刚石薄膜具有良好的摩擦磨损性能，真空环境下，类金刚石薄膜的摩擦系数可低到 0.01，但在湿润大气环境中，不同类金刚石薄膜摩擦系数会达到 0.1～0.15。ta-C 及 ta-C：H 薄膜的磨损系数一般为 10^{-9} mm^3/（N·m）及 10^{-6}～$10^{-7}$$mm^3$/（N·m）。

3.2　石墨结构碳材料

由于石墨晶体结构的各向异性及人工碳材料成形时的择优取向，石墨结构的碳材料表现出明显的各向异性。

表 9.2-4 为石墨单晶的模量及泊松比，E 为弹性模量，G 为剪切模量，ν 为泊松比，a、b、c 分别表示晶轴方向，ν_{ac} 表示 a 轴方向的应变与由此产生的 c 轴方向的应变之比。

表 9.2-4　石墨单晶的模量及泊松比

E_a	E_c	G_a	G_c	ν_{ab}	ν_{ac}	ν_{ca}
1 020 GPa	36 GPa	4.5 GPa	440 GPa	0.16	0.34	0.012

实际碳材料则达不到上述模量值。接近于单晶的石墨晶须轴向模量（E_a）接近 1 000 GPa，不同碳纤维轴向模量为 50～900 GPa。普通石墨制品是无序排列的多晶体集合，宏观上为各向同性，理论上其弹性模量按照混合规律可以计算：

$$\frac{1}{E} = \frac{2}{3} \times \frac{1}{E_a} + \frac{1}{3} \times \frac{1}{E_c} \qquad (9.2\text{-}4)$$

得到 E 为 100 GPa。实际石墨制品弹性模量为 5～20 GPa，这是由于石墨化程度不一，石墨制品结构中存在大量孔隙及裂纹。孔隙率 P 于弹性模量间有经验关系：

$$E_P = E_0 \exp(-bP) \qquad (9.2\text{-}5)$$

式中，E_P 为孔隙率为 P 时的弹性模量；E_0 为无孔隙时的弹性模量；b 为结构常数，与孔隙形状密切相关。球形孔隙 b 值小，裂纹状孔隙 b 值急剧增大。

强度值也同样，石墨单晶 a 轴方向抗拉强度为 100 GPa，石墨晶须约为 20 GPa，不同碳纤维轴向抗拉强度为 1～7 GPa，而普通碳、石墨材料抗拉强度仅为 5～30 MPa。

块状多晶碳、石墨材料由于成形工艺造成的择优取向，不同方向的力学性能指标也有所差异，例如挤压成形的石墨电极，轴向的强度、模量值要高于径向值。在强度指标中，块状碳石墨材料的抗拉强度、抗弯强度及抗压强度有经验关系：抗拉强度:抗弯强度:抗压强度约为 1:2:4。因此机构设计中碳、石墨材料制品应用于承受压力，尽量避免承受拉伸及弯曲应力。

碳、石墨材料为脆性材料，断裂韧度很小，例如密度为 1.75 g/cm^3 的各向同性多晶石墨，抗拉强度为 25 MPa，断裂韧度为 0.8 $MPa \cdot m^{1/2}$，根据断裂理论，破坏的临界裂纹尺度仅为 0.6 nm，这样的缺陷，碳材料中比比皆是。

与其他材料不同，人工石墨材料的模量与强度随使用温度的升高而增大。图 9.2-5 为强度随温度的变化及石墨材料与其他耐热材料的比强度，图 9.2-6 为模量随温度的变化，可以看到抗拉强度在 2 500℃时达到最大值，比室温值提高了约一倍。模量在 1 800～2 000℃达最大值，比室温值提高了约 50%。通常认为，这是由于温度升高清除了材料的内应力，以及使成形加工时弯曲、褶皱的碳原子网平面得以恢复，从而闭合了加工过程产生的微裂纹。没有石墨化的炭材料在室温时就存在蠕变，随温度上升，蠕变量减小。经过石墨化的材料具有很好的抗蠕变性能，2 000℃以上才出现明显的蠕变（图 9.2-7）。石墨材料优良的高温力学性能，使之成为1 500℃以上工作结构件的首选材料。

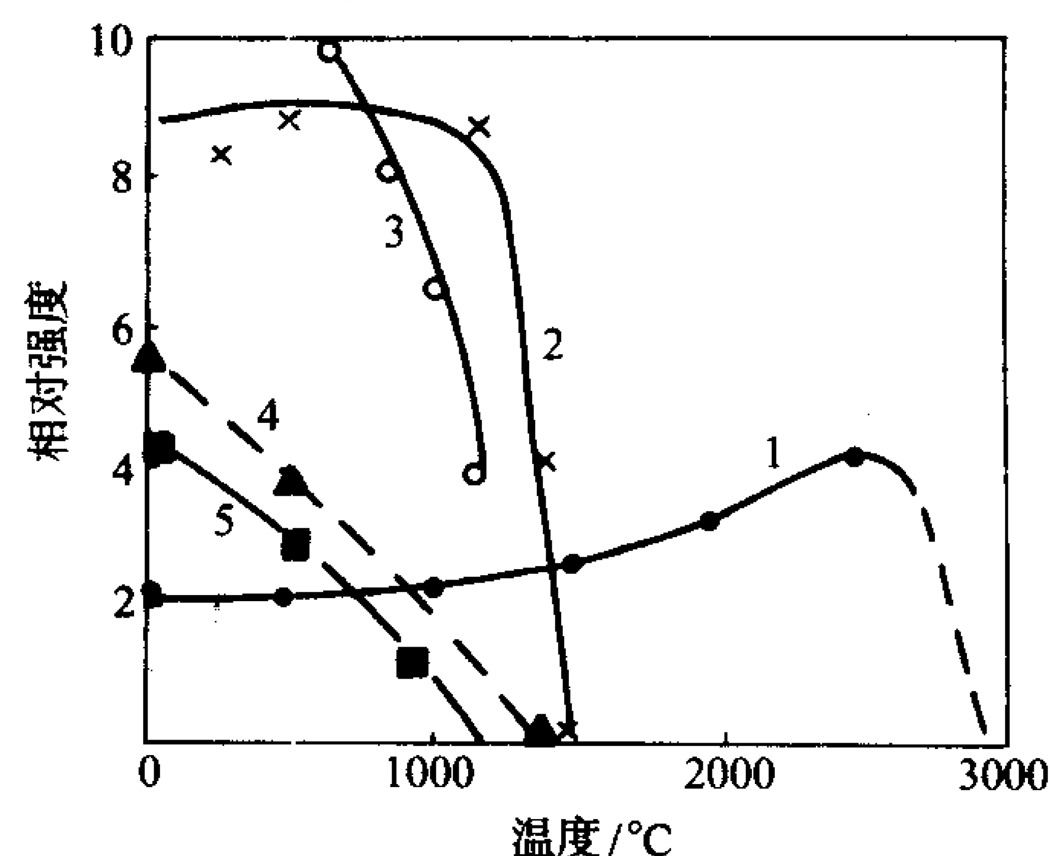


图 9.2-5　人工石墨强度的温度特性

1—人造石墨；2—烧结 Al_2O_3；3—超耐热合金；4—烧结 $MgO \cdot Al_2O_3$；5—烧结 BeO

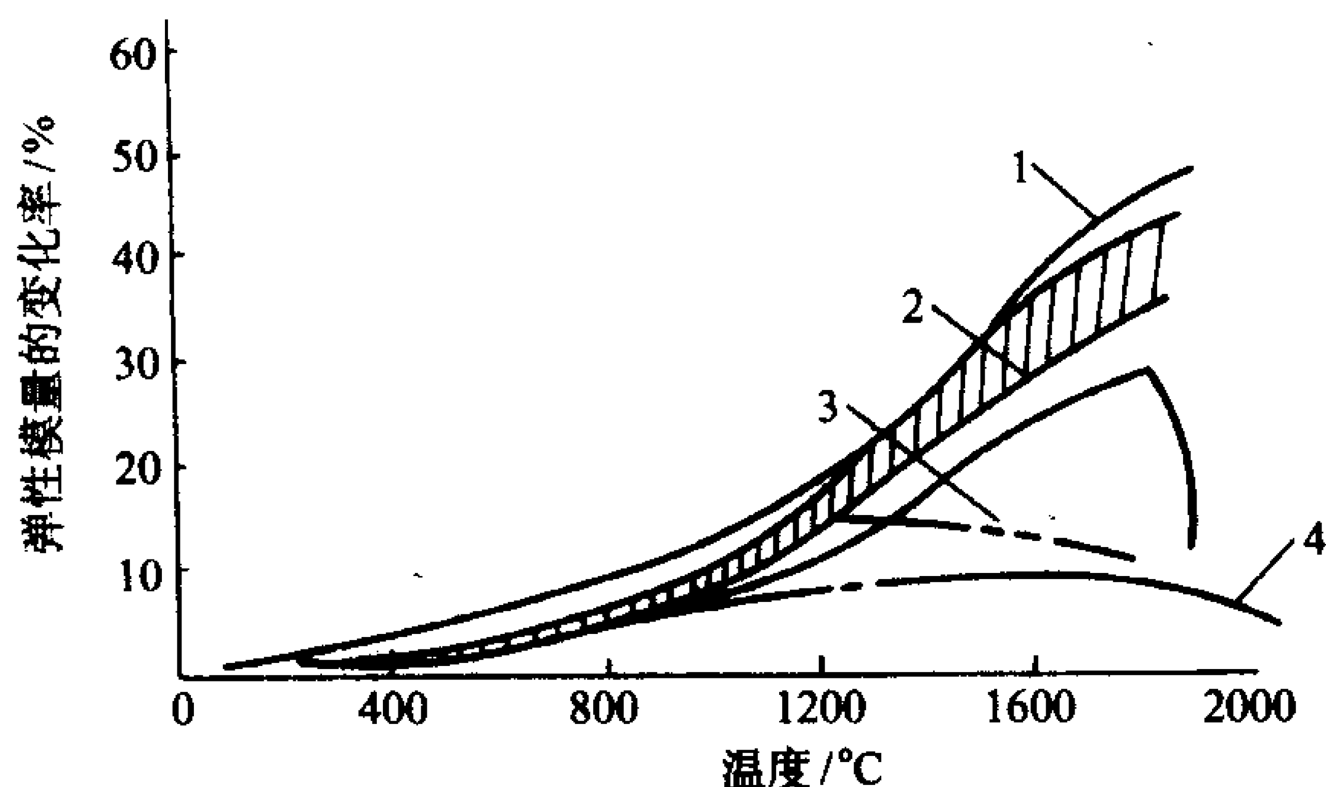


图9.2-6　几种人工石墨的弹性模量的温度特性
1—天然石墨基；2—沥青焦基；3—石油焦基；4—炭黑基

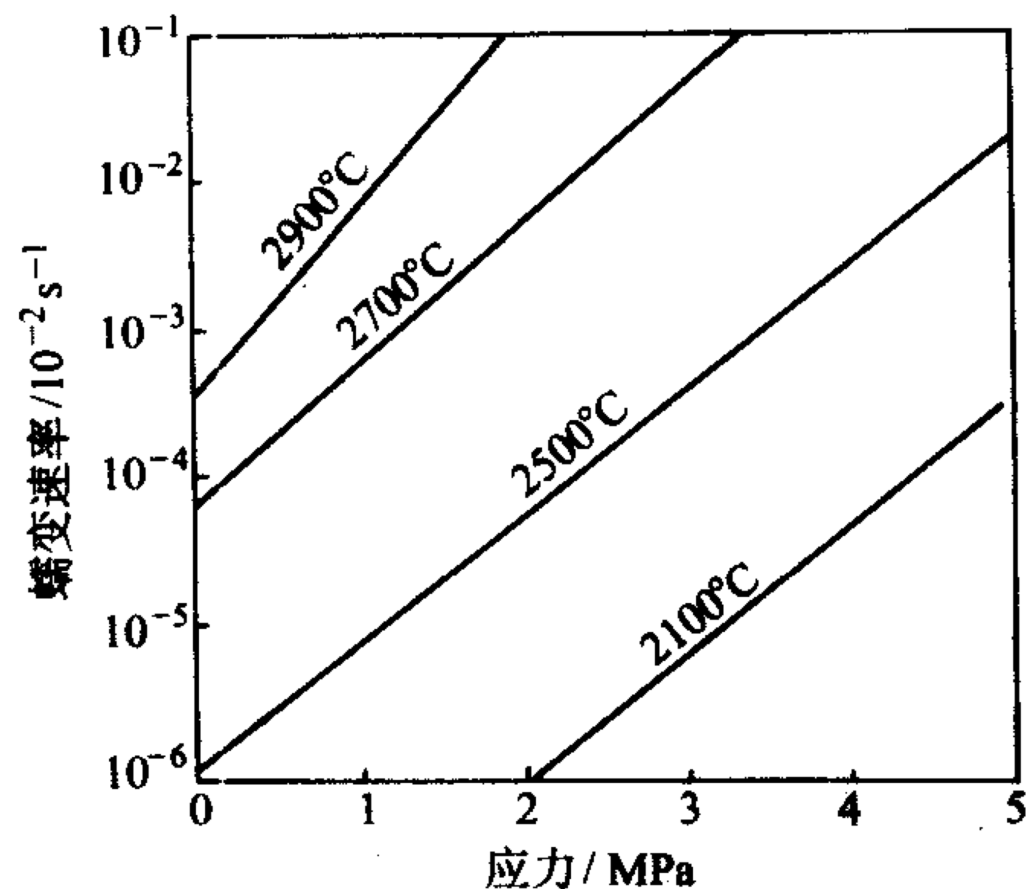


图9.2-7　一种人造石墨的蠕变曲线

4　碳、石墨材料的热学性能

固体的热学性质指比热容、热导率及热膨胀系数等，对在高温工作的材料，还应考察其蒸汽压及抗热振性等指标。

4.1　比热容及蒸汽压

比热容为单位大小的固体温度上升1 K所需要的热量。根据固体物理理论，晶体的热学性质是由晶体原子的热振动所决定的。德拜模型给出了固体比热容的 c_V 关系式：

$$c_V = 3N\kappa f\left(\frac{T_D}{T}\right) \tag{9.2-6}$$

其中
$$f\left(\frac{T_D}{T}\right) = 3\left(\frac{T}{T_D}\right)\int_0^{T_D/T}\frac{e^x x^4}{(e^x-1)}dx \tag{9.2-7}$$

定义 $x = \frac{h\nu}{\kappa T}$，$T_D = \frac{h\nu_D}{\kappa}$。

式中，T_D 称德拜特征温度；ν_D 为晶体原子热振动的频率上限。

当温度很高时，即 $x \ll 1$，e^x 可以展开为 $e^x = 1 + x$，代入式（9.2-7）可得到 $f\left(\frac{T_D}{T}\right) = 1$。故由式（9.2-6）得到 $c_V = 3N\kappa$。与杜隆－珀蒂定律一致，即所有固体在高温时比热容都为25.12 J/（mol·K）。

在低温时，$T \ll T_D$，式（9.2-7）的积分上限可以看作∞，从而可以得到

$$c_V = \frac{12}{5}\pi^4 N\kappa\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \tag{9.2-8}$$

即低温时，比热容与温度的立方成正比，此即德拜定律，对很多的原子晶体及一些简单的离子晶体，德拜定律与实验结果相符。

对碳元素，常见的结晶态为金刚石和石墨。金刚石的德拜特征温度为1 860 K，石墨由于结晶中具有明显的各向异性，在碳原子平面上德拜温度为2 500 K，而垂直于层面的 c 轴方向，德拜温度为950 K。在常温下，两者的比热容都较小，随温度升高比热容增大。具有实际工程意义的是石墨的比热容，图9.2-8及表9.2-5给出了碳石墨材料比热容与温度的关系。

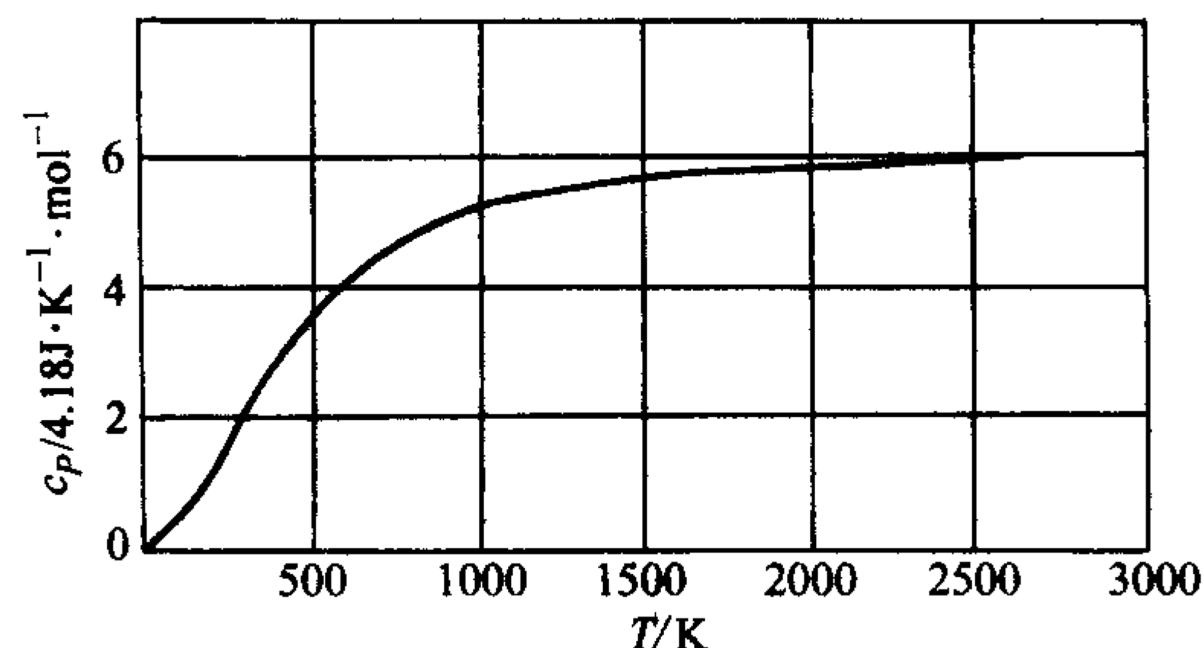


图9.2-8　碳石墨材料比热容与温度的关系

表9.2-5　碳石墨材料不同温度的比热容值

温度/K	比热容 /J·g^{-1}·K^{-1}	温度/K	比热容 /J·g^{-1}·K^{-1}	温度/K	比热容 /J·g^{-1}·K^{-1}
100	0.140	800	1.658	1 800	2.06
200	0.417	1 000	1.749	2 000	2.09
298	0.721	1 200	1.891	2 500	2.17
400	0.995	1 400	1.987	3 000	2.38
600	1.406	1 600	2.02	3 500	2.61

作为高温真空结构材料，碳的蒸汽压及蒸发速率有重要价值。图9.2-9及图9.2-10给出了相应数据。在2 500 K时，碳的蒸汽压小于 10^{-2} kPa，一般情况下可以忽略不计。

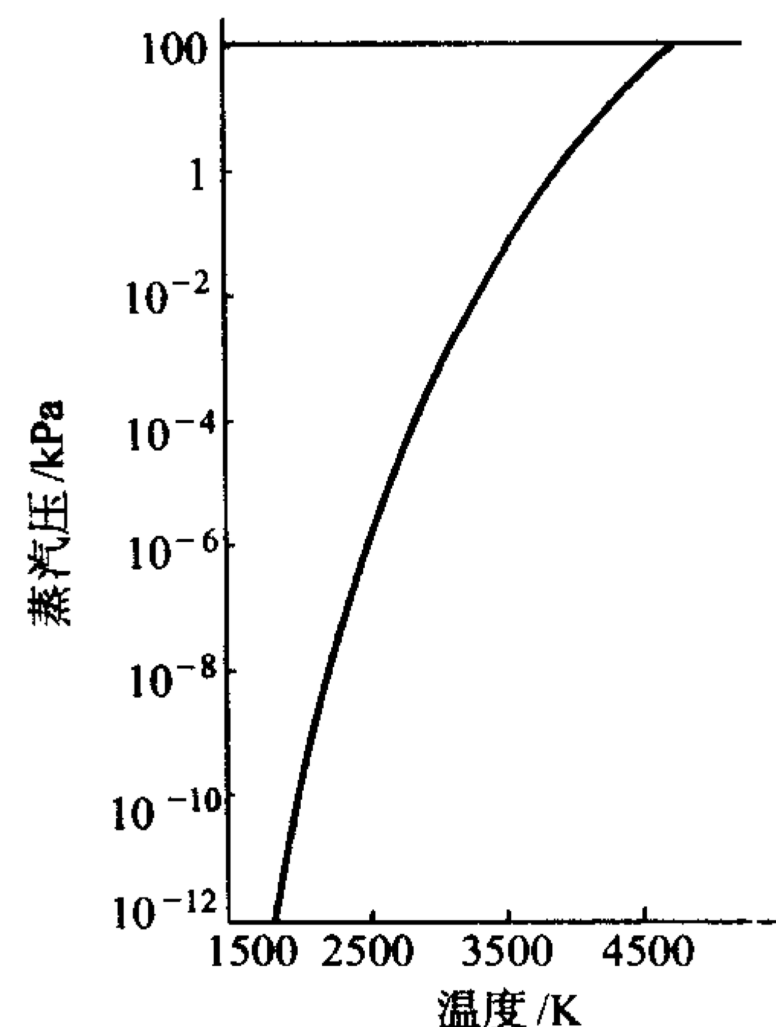


图9.2-9　碳的蒸汽压与温度的关系

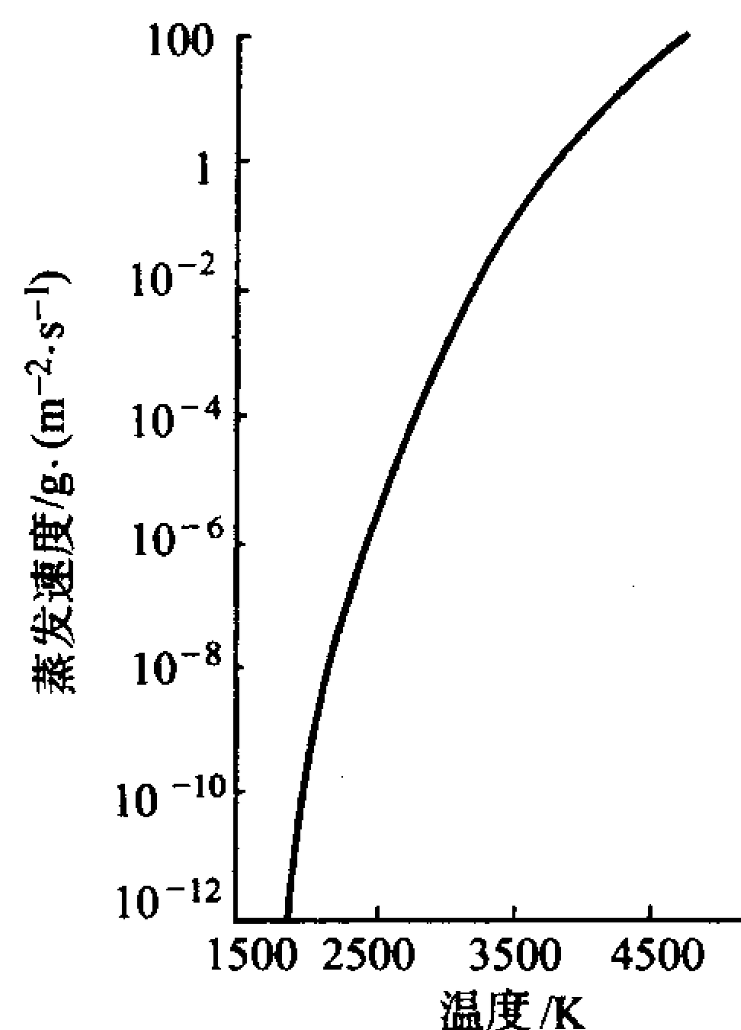


图9.2-10　碳在常压下的自由蒸发速率

2 500 K时，碳的自由蒸发速度小于 10^{-5} g·cm^{-2}·s^{-1}，因此在2 000℃左右高温真空条件下使用，碳、石墨材料不成问题。石墨材料的这一特性是由于其键合十分牢固，在常压

下，石墨不熔化，而是直接升华成蒸气，固气平衡三相点在 4 100 K、12 GPa。升华热约为 710 kJ/mol。与其他元素相比，这是一个很大的值。

4.2 热导率

固体中热量从高温处流向低温处，这是一个自发现象，称为热传导。单位时间内通过单位截面积传导的热量与温度梯度成正比，其比例系数即热导率。固体的热导机制，一般金属以电子导热为主，非金属以晶格振动传播导热为主，碳材料属于后者。晶格振动的能量是量子化的，以 $h\nu_i$ 为单元来增减能量。固体物理中把晶格振动的量子称为声子，它具有能量 $h\nu_i$，ν_i 是晶格中原子简正振动的频率。因此晶格振动传热也称声子传热。

声子传热可以把晶格热振动系统简化成声子气体，对比理想气体的传热理论，导出声子传导的热导率为：

$$\lambda = Ac_V l v_0 \tag{9.2-9}$$

式中，λ 为热导率；A 为几何因子，对各向同性晶体 $A = 1/3$；c_V 为比体积热容；l 为声子平均自由程；v_0 为声子速度。根据式（9.2-5），固体的热导率取决于 c_V、l、v_0 三个参量。

对碳材料而言，声子自由程 l 大致由两个过程决定。一是声子之间的相互碰撞，这主要由声子密度决定，温度升高，晶格热振动加剧，声子密度增大，自由程减小，而当温度低于德拜温度时，随温度降低声子密度急剧减小，自由程快速增大，因此低温下的石墨具有高热导率。另一个是声子被晶体缺陷散射，石墨结构的碳材料，声子自由程大致与微晶尺寸 L_a 成正比，因此热导率随石墨化度的提高而明显增大，通常未石墨化碳的热导率仅为石墨化炭的 1/30～1/20。这是由于石墨化度低的碳材料 L_a 小且晶格缺陷多，使自由程大幅下降。

声子速度 v_0 即原子热振动的晶格波的传播速度，这与传播方向的晶格构造有关。在石墨结构的碳原子层面上，原子间的强键合，使声子速度大，$v_a = 1.23\times10^4$ m/s，而在 C 轴方向，$v_c = 3.9\times10^3$ m/s。同时微晶尺度上，一般 $L_a > L_c$，所以自由程 $l_a > l_c$。由于上述的综合作用，使得热导率显示出明显的各向异性，层面方向的热导率远大于 c 轴方向的热导率。

常温下金刚石的热导率为 2 500 W/（m·K），石墨在层面上的热导率为 3 000 W/（m·K），c 轴方向的热导率为 6 W/（m·K）。在所有的材料中，金刚石具有最高的热导率。石墨材料通常是多晶材料，由于其制备工艺的不同，择优取向的织构不同，在（002）面集中排列的方向上具有较高的与金属热导率相当的热导率。表 9.2-6 给出了石墨材料与一些金属材料的热导率值。

人工石墨材料具有不同的孔隙率，使体积比热容降低，导致热导率下降。孔隙率对热导率的影响可由下式估算：

$$1-\frac{\lambda}{\lambda_0} = AP \tag{9.2-10}$$

式中，λ 为实际材料的热导率；λ_0 为理论密度（2.26 g/cm³）材料的热导率；P 为实际材料的孔隙率；A 为修正系数，通常取 2.3。

体积密度、气孔率对石墨材料热导率的影响如图 9.2-11 所示。

表 9.2-6 常温下石墨与一般金属的热导率

材料	天然石墨	人造石墨	热解石墨	黄铜	铝	铜	银
热导率 λ	272	240	400	52	228	384	410
/W·m⁻¹·K⁻¹	83.7	1.39	8.4				

注：石墨热导率上行数字为平行（002）取向值，下行数字为垂直（002）取向方向值。

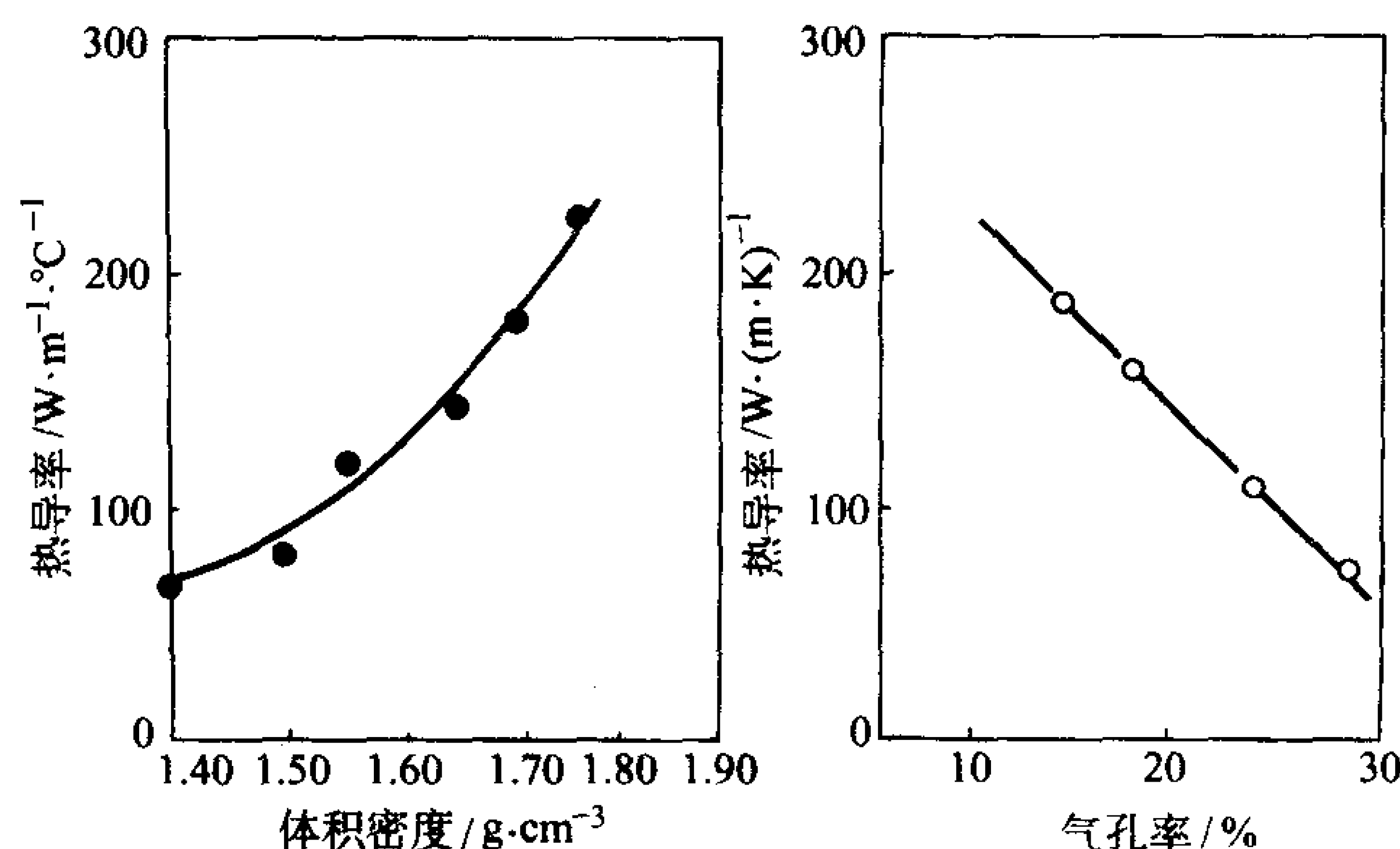


图 9.2-11 石墨材料热导率与体积密度、孔隙率的关系

石墨材料的热导率随温度的升高而下降，如图 9.2-12 所示。

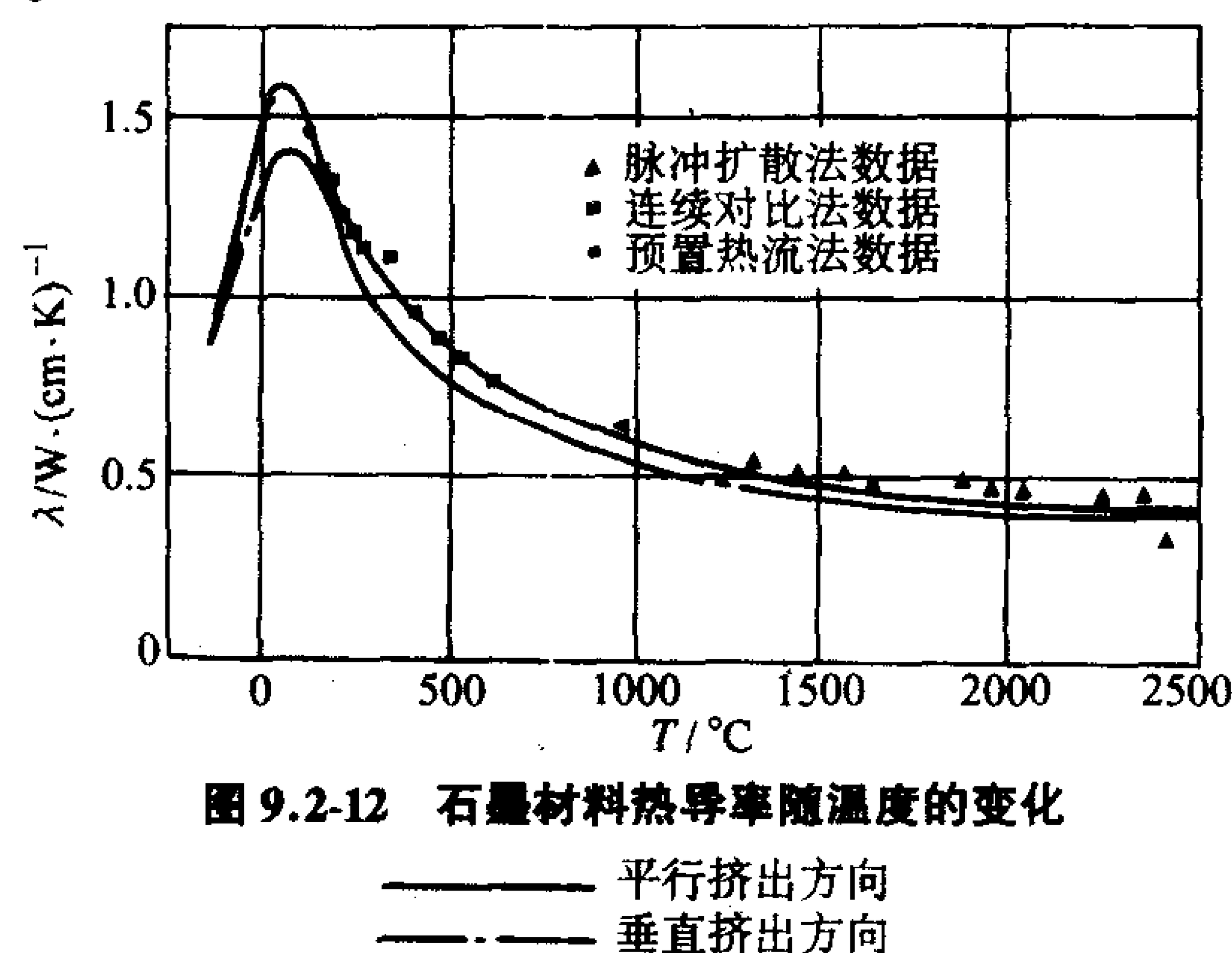


图 9.2-12 石墨材料热导率随温度的变化

—— 平行挤出方向
—·— 垂直挤出方向

4.3 热膨胀系数

固体温度升高时的膨胀行为称为热膨胀，在固体物理中以晶格的非线性振动模型来描述、建立热膨胀与热力学参量的关系。热膨胀系数与温度的关系和比热容与温度的关系有些类似。热膨胀系数分为线胀系数和体胀系数，一般情况下是指线胀系数。

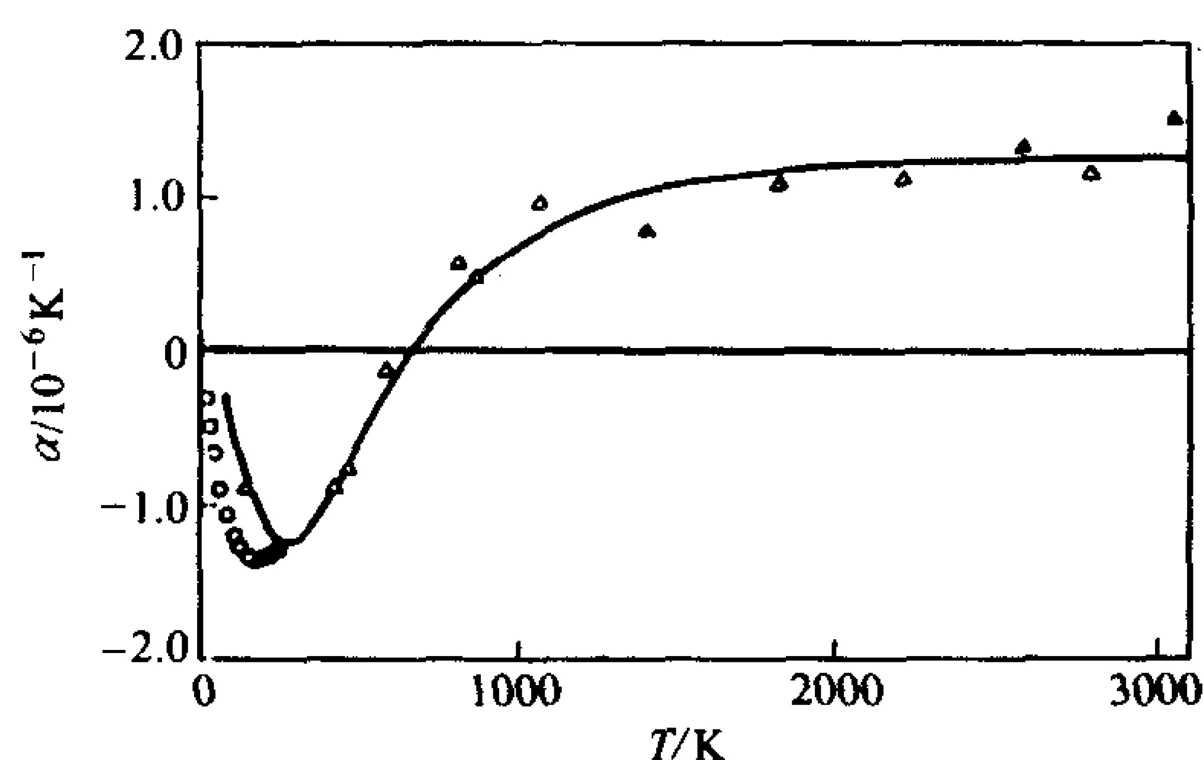
室温时金刚石的线胀系数为 $1\times10^{-6}\mathrm{K}^{-1}$，石墨在碳原子层面上为 $-1\times10^{-6}\mathrm{K}^{-1}$，垂直层面的 c 轴方向为 $29\times10^{-6}\mathrm{K}^{-1}$。实际的碳、石墨材料是多晶材料，线胀系数的各向异性没有单晶时明显，例如挤压成形的石墨电极，平行于挤压方向为 $1.2\times10^{-6}\mathrm{K}^{-1}$，垂直于挤压方向为 $1.9\times10^{-6}\mathrm{K}^{-1}$。

碳、石墨材料的线胀系数通常比金属小一个数量级。在常温到 100℃之间，石墨制品的线胀系数为（1～2）$\times10^{-6}\mathrm{K}^{-1}$，铝为 $23.6\times10^{-6}\mathrm{K}^{-1}$，铜为 $17\times10^{-6}\mathrm{K}^{-1}$。碳材料的线胀系数随石墨化度的提高而减小。

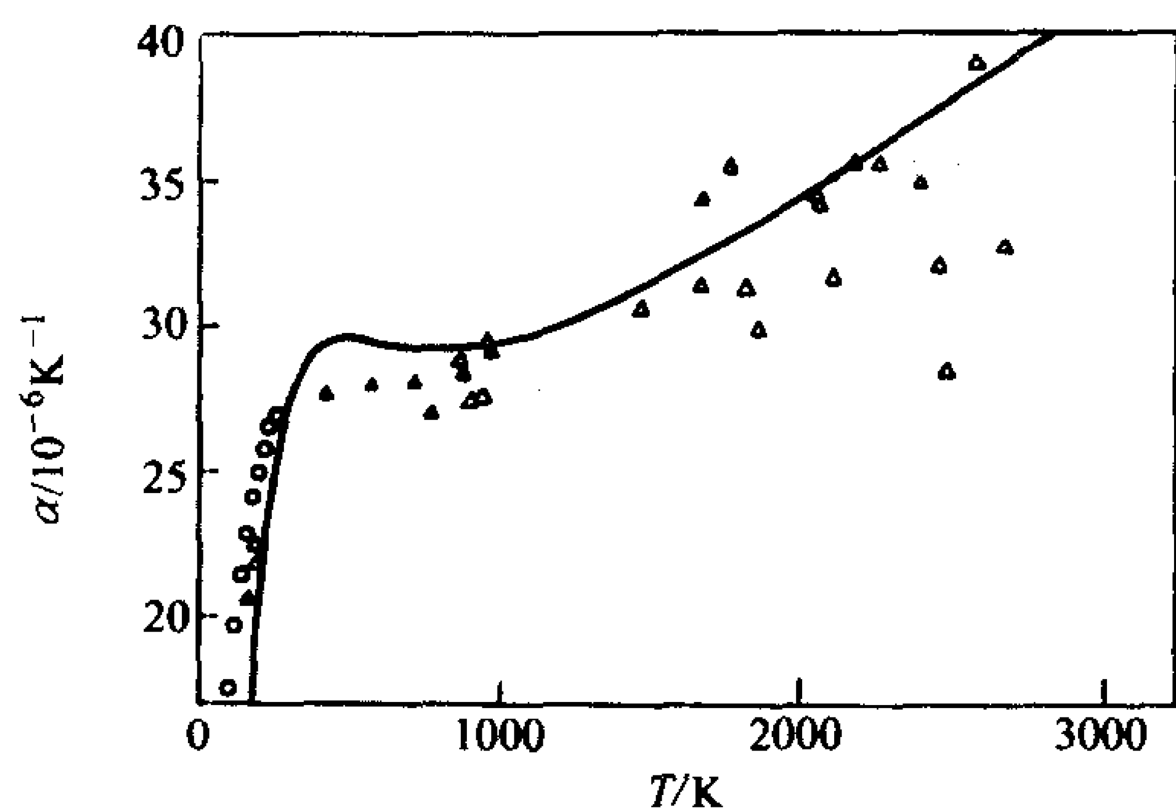
在温度升高时，线胀系数增大。接近石墨单晶的热解石墨在不同结晶方向线胀系数的变化示于图 9.2-13 中。实际石墨制品升温时线胀系数的增量列于表 9.2-7 中，由于实际材料为多晶材料富含孔隙，使单个晶粒的膨胀得以缓和，所以大多数材料的增量基本相同。

4.4 抗热振性

冶金电极、火箭发动机部件等高温构件工作时承受温度的急剧变化，造成材料表面和内部的温度梯度及因膨胀和收缩不均而导致的热应力。温度急剧变化的温差幅度越大，温度梯度和热应力越大，当热应力达到或超过材料的强度极限时，材料就会被破坏。材料的抗急冷急热性能即抗热振性，也称热稳定性，是高温材料的一项重要性能指标，它与材料的力学性能和热学性能密切相关。



(a) 平行于(002)面方向



(b) 垂直(002)面方向

图 9.2-13 热解石墨线胀系数随温度的变化

表 9.2-7 石墨制品线膨胀系数 α 随温度升高的增量
(以100℃为基准)

温度/℃	200	300	400	500	600	700	800	900
增量 $\Delta\alpha/10^{-7}K^{-1}$	2.0	4.0	6.0	7.7	9.2	10.4	11.4	12.3
温度/℃	1 000		1 500		2 000		2 500	
增量 $\Delta\alpha/10^{-7}K^{-1}$	13.2		17.2		21.2		25.2	

通常采用抗热振性指标和耐热冲击参数两项指标来定量比较材料的抗热振性。

$$R=\frac{\sigma_b}{\alpha E}\left(\frac{\lambda}{cd_b}\right)^{1/2} \quad (9.2\text{-}11)$$

$$R'=\frac{\lambda\sigma_b}{\alpha E} \quad (9.2\text{-}12)$$

式中，R 为抗热振性指标；R' 为耐热冲击参数，J/（m·s）；σ_b 为抗拉强度；E 为弹性模量；c 为比热容；d_b 为体积密度。

表 9.2-8 列出石墨与一些耐热材料的耐热冲击参数的比较。可以看出石墨具有最高的耐热冲击参数，这是因为石墨材料与其他材料相比，其热导率很大、线胀系数很小，并且具有比较低的弹性模量。因此，石墨材料是强热振条件下工作的首选材料。

表 9.2-8 石墨与一些耐热材料的耐热冲击参数

材料	石墨	金属陶瓷	TiC	BeO	ZrO	MgO
耐热冲击参数 R'/J·m⁻¹·s⁻¹	24	2.01×10^{-1}	1.44×10^{-1}	5.6×10^{-2}	2.72×10^{-3}	$(5\sim15)\times10^{-3}$

5 碳、石墨材料的电磁性能

5.1 导电性

根据能带理论，固体中电子不再束缚于个别原子，而是在整个固体内运动，称为共有化电子。晶体中的电子是在一个具有晶格周期性的等效势场中运动的，存在于不同的能带区域。在讨论固体的电学性质时，笼统地将能带分为价带和导带，价带和导带之间称为禁带。当禁带宽度不大于 0eV 时，固体为导体。当禁带宽度大于 0eV 时，根据禁带的宽度，表现为半导体或绝缘体。价带和导带的成键理论中的成键轨道和反键轨道相对应。同一种物质，其能带结构因其晶体构造不同而不同。

金刚石禁带宽度达 5.47eV，具有极强的绝缘能力，其击穿电压强度达 10^7 V/cm。通过掺杂，能够在金刚石中产生一定量的载流子，从而使之表现出半导体性能，这是金刚石薄膜研究中的热点之一。

石墨的价带和导带几乎重叠，即使是纯净的无缺陷的结晶石墨，也只有约 40 meV 的能隙。图 9.2-14 示出石墨的成键、反键轨道空间结构图。

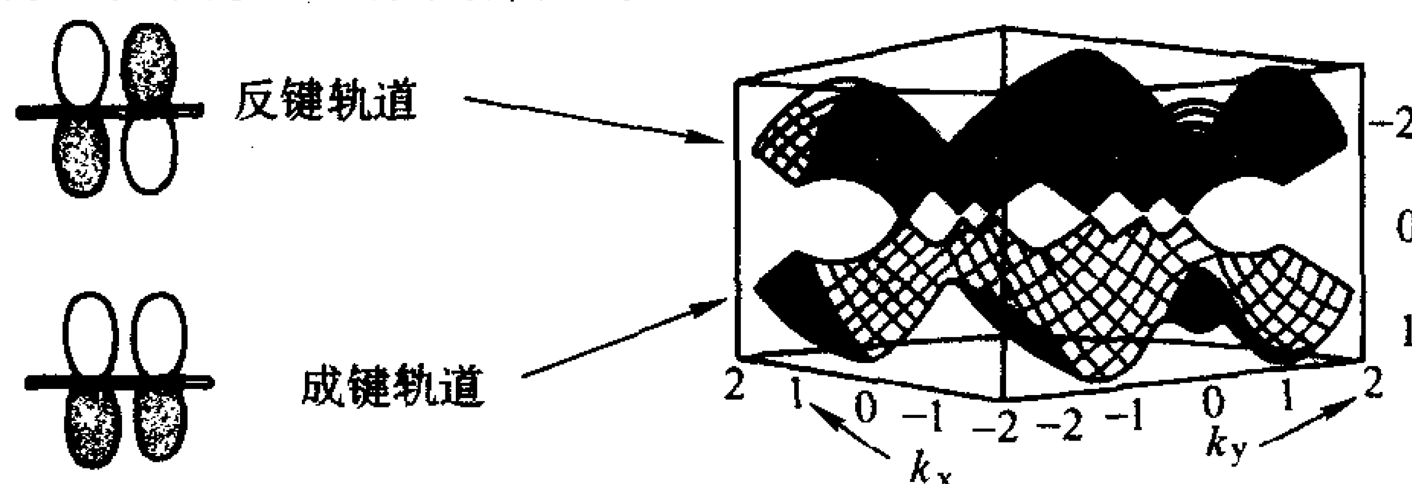


图 9.2-14 石墨晶体的成键、反键轨道空间结构

晶体中的缺陷和杂质通常总是提高固体中的载流子密度，因此碳、石墨材料一般为导体。

对于处于 sp^3 及 sp^2 杂化键结构之间的富勒烯，根据其晶体结构，有可能表现为绝缘体、半导体或导体。

石墨结构的碳材料的电阻率具有明显的各向异性。石墨结晶的碳原子六角网状平面上，由于大 π 键电子表现为自由电子，所以碳原子平面方向上具有良好的导电性。而层面间以分子键结合，导电性很差。两者电阻率的异向比为 10^4。如表 9.2-9 所示。实用碳材料是多晶体的无序或一定择优取向的聚集体，异向比较理想晶体小得多，通常为 1.2～1.4。

表 9.2-9 两种结晶比较完善的石墨的电阻率

石墨	电阻率 $\rho/10^{-6}\Omega\cdot m$		异向比 ρ_c/ρ_a
	a 轴方向	c 轴方向	
天然鳞片石墨	0.99～1	10^4	10^4
热解石墨	0.6	5×10^3	0.8×10^4

实际碳材料随其石墨化度的提高电阻率会降低。表 9.2-10 给出一些碳、石墨制品的电阻率。材料的孔隙会降低导电性，孔隙率越大，电阻率越高。

碳、石墨材料电阻率与热导率有相关性，大量研究结果表明，存在如下关系：

$$\lambda\rho=C \quad (9.2\text{-}13)$$

式中，λ 为热导率，W/（m·K）；ρ 为电阻率，Ω·m；C 为常数，$C=0.001\ 3$。

表 9.2-10 一些碳、石墨制品的电阻率

制品	电阻率 $\rho/10^{-6}\Omega\cdot m$
大直径石墨电极（体积密度 1.50～1.60 g/cm³）	8～15
中直径石墨电极（体积密度 1.52～1.63 g/cm³）	7～12
小直径石墨电极（体积密度 1.55～1.65 g/cm³）	6～10
超高功率石墨电极	5
火箭用石墨	8～9
热解石墨	2～4
高炉炭块	50～60
玻璃碳	30～55
电极糊（烧结）	70～90

5.2 磁性能

金刚石和石墨都是饱和电子结构的固体，没有固有磁矩，因此都是抗磁性材料。金刚石禁带很宽，掺杂少，一般表现为抗磁性。而石墨禁带宽度几乎为 0，而且总存在大量杂质和缺陷，造成未配对的电子存在，它们的自旋造成一定的顺磁性，因此石墨结构的碳材料在不同情况下会显示出抗磁性或顺磁性。

抗磁性物质，磁化率为负值。石墨单晶的抗磁性磁化率也表现出各向异性，在 c 轴方向，磁化率为 -21.5×10^{-2} U/T，而 a 轴方向为 -0.5×10^{-2} U/T。其各向异性由两者的差 $\Delta\chi=-21.0\times10^{-2}$ U/T 表示，石墨的平均磁化率以 $\Delta\chi$ 的 1/3 表示，即 $\chi=-7.0\times10^{-2}$ U/T。

实际碳、石墨材料的平均磁化率与材料的石墨化度有关，石墨化度越高，平均磁化率的绝对值越大，如图 9.2-15 所示。磁化率的值与测量温度有关，表 9.2-11 给出几种石墨材料的平均磁化率数据。

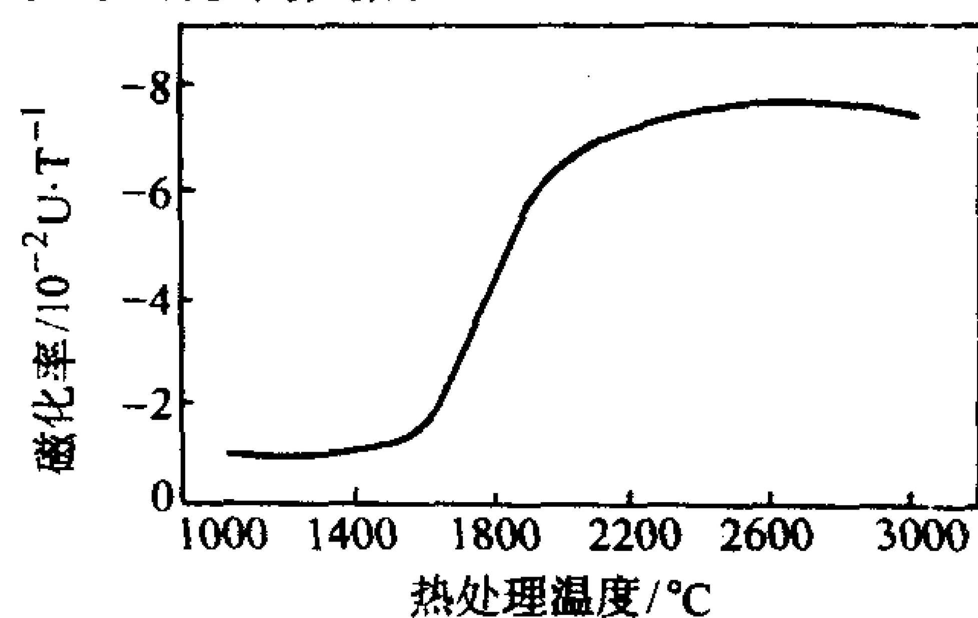


图 9.2-15 碳材料的平均磁化率与热处理温度关系

磁阻对材料的石墨化度更敏感。通电的导体置于磁场中时，因电磁感应效应使电阻值变化，将加磁场和不加磁场的材料电阻率的变化率称为磁阻。图 9.2-16 为碳、石墨材料磁阻与热处理温度的关系。可见未经石墨化处理的碳质材料，磁阻为负值。而在热处理温度高于 2 400℃后，磁阻随处理温度（石墨化度）呈线性增长，测量温度越低，线性关系斜率越大。因此，可以通过测量磁阻来比较碳材料的石墨化度。

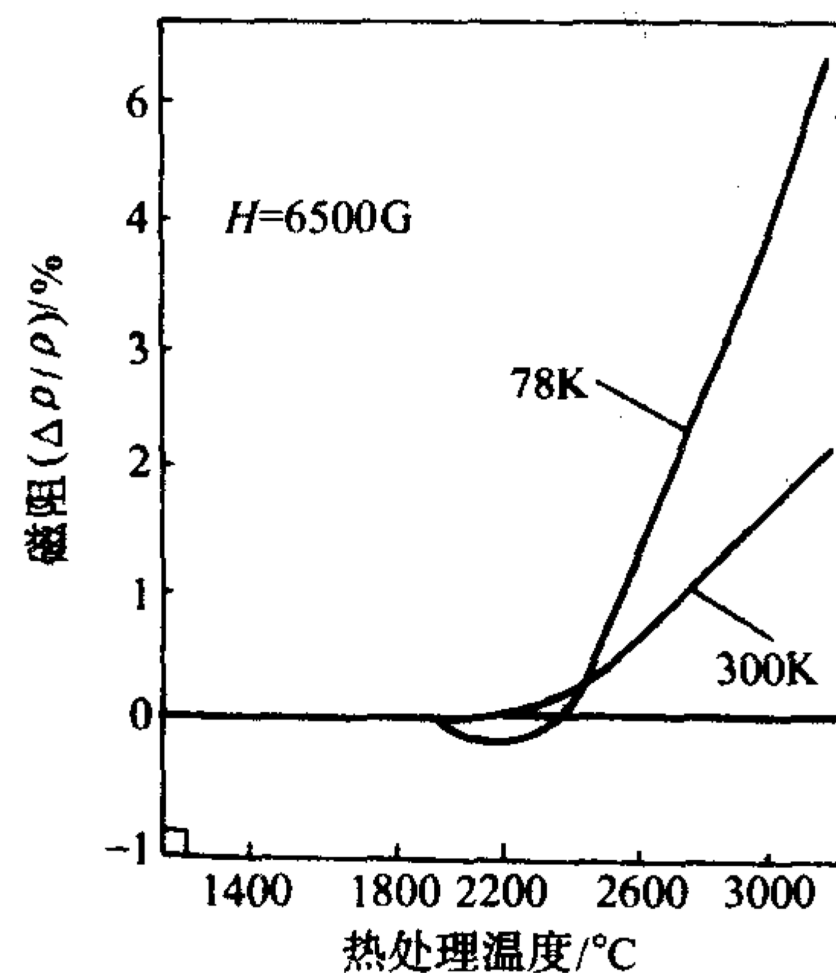


图 9.2-16 碳材料磁阻与热处理温度的关系

表 9.2-11 几种石墨材料的平均磁化率

材料	平均磁化率 $\chi/10^4$U·T^{-1}		
	298 K 测量	196 K 测量	77 K 测量
天然石墨	-6.48	-7.40	-8.74
高纯人造石墨	-6.04	-6.75	-7.99
石墨电极（粗颗粒）	-5.48	-6.75	-7.58
（中颗粒）	-5.53	-6.21	-7.21
（细颗粒）	-5.74	-6.09	-6.91

6 碳、石墨材料的核物理性能

在核反应堆中，石墨大量用于结构材料、减速材料和反射材料。核裂变时产生的是快中子，速度达 10^7 m/s，能量达 2×10^6 eV 数量级，它不易被核燃料的原子核俘获，因此不能形成核裂变的链式反应。只有使中子减速，使其能量低于 1 eV时，铀同位素的裂变概率才会迅速增大，通常在 300 K 为 0.025 eV 时，能使铀燃料的裂变正常进行。同时为了减小核反应堆裂变区的临界尺寸，还需要将从裂变区逸出的中子反射回去，以减少中子的泄漏。

常用减速比 η 来标志减速材料的性能：

$$\eta=(\sigma_s/\sigma_a)\,\xi \tag{9.2-14}$$

式中，σ_s 为减速材料原子的散射截面，它与原子核的几何尺寸不同，是反映原子核散射中子的概率，单位为靶恩（b），$1\text{b}=10^{-28}\text{m}^2$；$\sigma_a$ 为减速材料原子核的吸收截面，反映对中子的俘获概率；ξ 为减速材料原子核与中子碰撞后中子的对数平均能力损失，为 $\ln(E_1/E_2)$，E_1、E_2 分别为碰撞前后中子的能量。

可见，优良的减速材料应该具有高的散射截面和对数平均能量损失，同时具有低的吸收截面。散射截面 σ_s 和吸收截面 σ_a 统称核截面 σ，σ_s/σ_a 称为反射材料质量因素，反映材料的反射性能。因此减速材料和反射材料的核物理性质的要求是一致的。

吸收截面 σ_a 对于减速材料及反射材料越小越好，石墨中的有些杂质具有很大的 σ_a 值，如镉 Cd、硼 B、钐 Sm、铕 Eu 的 σ_a 值分别为（2 550 ± 100）b、（755 ± 4）b、（5 500 ± 200）b、（4 600 ± 400）b，因此核用石墨必须是高纯石墨。而对于利用中子吸收来控制核反应堆的运行，则要求用 σ_a 大的材料，故用镉作控制棒。

表 9.2-12 给出石墨及一些减速材料的相关数据，可以看出石墨的减速性能仅次于重水，但石墨成本远低于重水。

表 9.2-12 一些减速材料的核物理数据

材料	原子量或分子量	体积密度 /g·cm^{-3}	原子密度 /10^{22} cm^{-3}	核截面/b		对数平均能量损失 ξ	减速比 η
				σ_s	σ_a		
石墨	12.01	1.67	8.4	4.7	0.003 7	0.158	201
铍	9.01	1.85	12.4	6.1	0.009 0	0.206	145
氧化铍 BeO	25.0	2.8	6.7	9.9	0.009 0	0.173	183
碳化铍 BeC	30.0	2.4	4.8	16.9	0.023	0.193	145
水 H_2O	18.0	1.0	3.3	44.4	0.66	0.925	62
重水 D_2O	20.0	1.74	3.3	10.5	0.001 1	0.504	5 000

作为反应堆的结构材料承受核反应产生的辐照，随着辐射量的增加，材料的晶体结构受到破坏，物性发生变化，即辐照损伤。石墨材料承受辐照时，抗辐照损伤性总体较其他材料为优。图 9.2-17 及表 9.2-13 给出辐照造成的核石墨晶体结构及物性参数的变化。对高温堆的情况，图 9.2-18、图 9.2-19 给出了一些物性的变化。

从上述的图表可知，辐照损伤具有显著的各向异性，特别是尺寸变化上，这对堆结构的安全性是不利的。因此核石墨力求各向异性小，这不仅要从成形工艺控制，而且要从骨料的选用上控制。成形工艺上，模压成形比挤压成形各向异性小，等静压成形能有效降低各向异性。原料上尽量采用各向异性程度低的骨料。

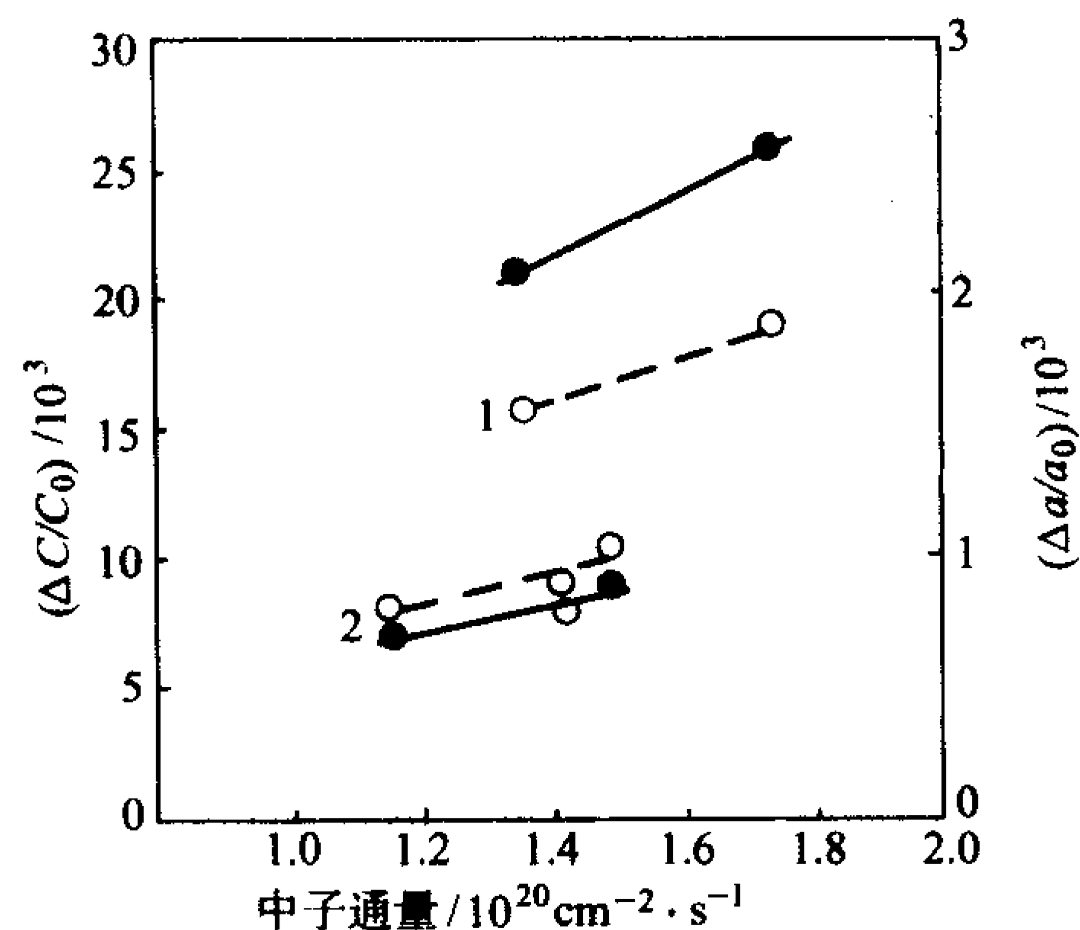


图 9.2-17 辐照对石墨晶格参数的影响
1—辐照温度 66℃；2—辐照温度 (133±3)℃
●—● $\Delta c/c_0$；○—○ $\Delta a/a_0$

表 9.2-13 核石墨的辐照损伤

辐射损伤指标	辐照温度/℃	辐照量/10^{20}·cm^{-2}·s^{-1}	垂直挤压方向变化	平行挤压方向变化
尺寸变化 $\Delta l/l_0$	160	3.30	2.8%	-0.7%
	230	3.30	-(3.4~5.0)%	-(4.3~4.5)%
线胀系数比 α/α_0	120	0.78	1.02	0.99
	230	3.85	0.95~0.98	0.92~0.96
电阻率比 ρ/ρ_0	120	0.78	2.99	3.09
	230	3.85	2.92~3.29	2.96~3.20
热导率比 λ/λ_0	160	3.30	0.28~0.30	0.23~0.26
	230	3.85	0.34~0.36	0.28~0.30

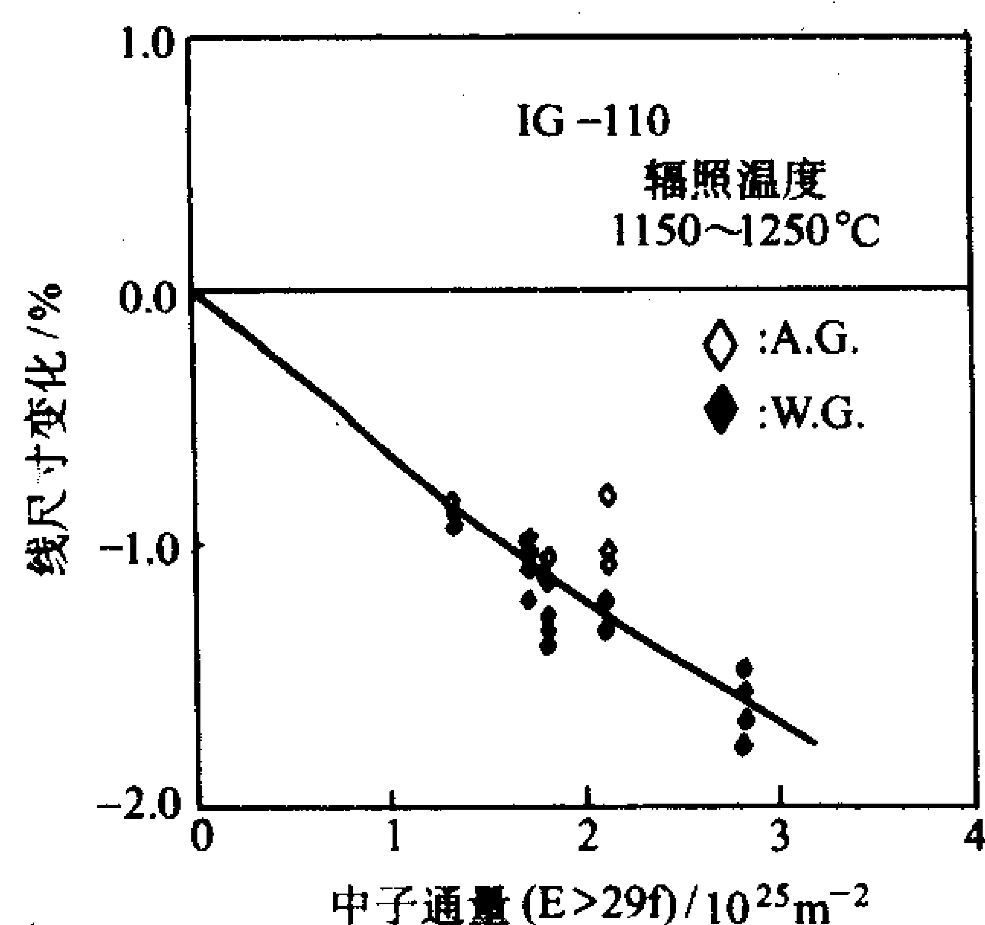


图 9.2-18 核石墨在 1 150~1 250℃辐照后的尺寸变化

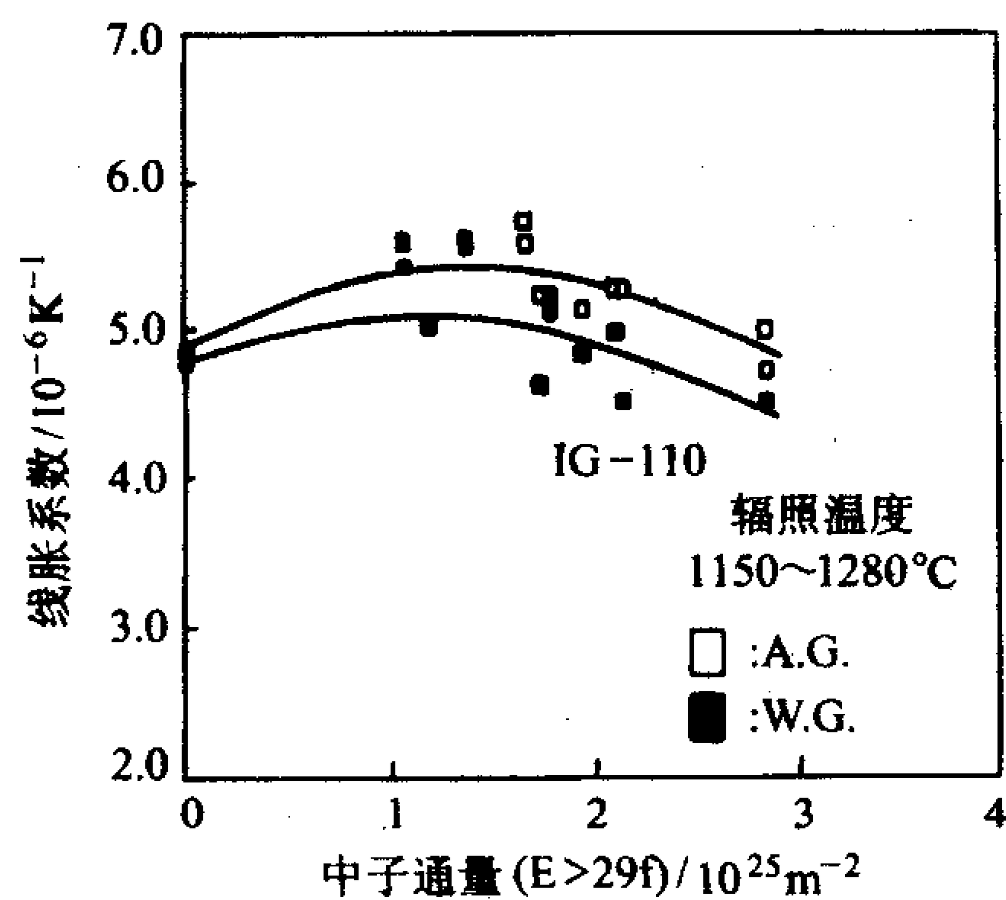


图 9.2-19 核石墨在 1 150~1 280℃辐照后的热膨胀率变化

7 碳、石墨材料的化学性能

碳元素在常温及普通环境中具有很高的化学稳定性。只有在某些特定条件下才会与其他物质发生化学反应，如高温下被氧化性气体氧化或被强氧化性酸氧化，高温与某些金属、非金属发生固相反应，以及一些物质在特定条件下对石墨插层生成石墨层间化合物。

7.1 氧化反应

石墨因其 π 键易被打开及较多的结构缺陷，抗氧化性不如金刚石，但通常在 400℃以上碳、石墨材料才有明显的氧化现象。温度越高，氧化速率越快。不同的氧化介质及不同结构的炭材料氧化反应的速率不同。通常以 24 h 氧化失重 1% 的温度定位氧化起始温度，石墨的不同氧化反应的氧化起始温度、氧化反应的相对速率及反应热列于表 9.2-14 中。

表 9.2-14 石墨与一些介质的氧化反应参量

氧化反应类型	$C+O_2 \rightarrow CO_2$	$C+CO_2 \rightarrow 2CO$	$C+H_2O \rightarrow H_2+CO$	$C+2H_2 \rightarrow CH_4$
起始氧化温度/℃	420~460	≈900	≈700	≈1 000
相对氧化速率 (800℃, 1atm)	10^5	1	3	3×10^{-3}
氧化反应热 (900 K, 1atm)/kJ·mol^{-1}	-394.4	-171.5	-135.6	-88.6

注：1 atm 为一个标准大气压，101 325 Pa。

碳、石墨材料在气体介质中的氧化为气固相反应，氧化速度决定于气体分子向碳材料内的扩散速率和反应面上的反应速率，前者与孔隙率等组织结构因素有关，后者与碳的结晶完整性及杂质有关。

在材料的组织结构上，孔隙率对氧化速率影响很大，孔隙率大的材料，由于其氧化反应的比表面积大，所以氧化速率快。所以用浸渍技术降低孔隙率常用来提高材料的抗氧化性。玻璃碳虽然石墨化程度很低，但由于其孔隙率极小，所以抗氧化性很好。

石墨化程度的提高、结晶更完整提高材料的抗氧化性，如无定形碳的氧化起始温度为约 360℃，石墨材料为 420~460℃，而石墨化温度更高的高纯石墨则为 520~560℃，高纯石墨不仅具有更高的石墨化度，而且杂质含量更低，这也是其具有更高抗氧化性的原因。碳材料中微量的碱金属、碱土金属及过渡族金属杂质对碳的氧化反应有催化加速作用。例如 $(20\sim40)\times10^{-6}$ 的钠、钾、钒或铜，使 550℃的氧化速率提高 5 倍。表 9.2-15 给出普通石墨和高纯石墨的抗氧化性。

碳、石墨材料在高温氧化气氛下工作时，为了延长使用寿命，通常应采取抗氧化技术措施。提高石墨化度及纯度，采用多次浸渍降低孔隙率等都能有效提高材料的抗氧化性。在材料中加入磷、卤素、硼的化合物能抑制碳的氧化反应。常用的抗氧化方法还有在材料表面覆盖抗氧化层，如 SiC、磷酸盐等。

表 9.2-15 两种石墨的抗氧化性

石墨	普通石墨			高纯石墨		
氧化温度/℃	500	600	700	500	600	700
烧损 1%质量的时间/h	6	0.75	0.2	200	7	0.6

石墨能被 1:1:1 的硝酸、硫酸、高氯酸沸腾混合液氧化腐蚀，在氧、氢等的等离子体气氛中也会被氧化腐蚀。而在室温时，石墨与浓硝酸或浓高氯酸的反应除氧化外，主要是插层反应。

7.2 碳的高温固相反应

碳与很多金属、非金属元素及氧化物在一定温度下能发

生固相反应。

多数氧化物的自由能随温度上升而升高，而碳的氧化自由能随温度上升而下降，因此在适当的温度下，氧化物能被碳还原。这在工业上有重大意义，铁冶金就是典型的以碳作还原剂的反应。表 9.2-16 列出一些氧化物与碳的反应温度与产物。

表 9.2-16 碳与氧化物的反应

氧化物	反应温度/℃	反应产物	氧化物	反应温度/℃	反应产物
V_2O_3	438	V,CO	BeO	1 315	Be,CO
BeO	960	Be_2O_3	MgO	1 350	Mg,CO
TiO_2	1 100	Ti,CO	ThO_2	1 380	Th,CO
Al_2O_3	1 280	Al_4C_3	B_2O_3	1 200	B,CO
ZrO_2	1 300	Zr,CO	SiO_2	1 250	Si,CO

金属、非金属元素与碳直接反应生成碳化物。与Ⅰ～Ⅲ族元素中一些碱金属、碱土金属及稀土金属生成盐型化合物，多数和 CaC_2 相似，可与水反应生成烃。与Ⅳ～Ⅵ族一些元素生成的碳化物，大部分为间隙型结构碳化物，具有很高的硬度及熔点，其硬度达莫氏 8～9，HfC 的熔点高达 4 160 K，在双组分化合物中是最高的。某些原子半径小于 0.13 nm 的过渡族金属如镍、铁所组成的碳化物，结合能小、稳定性差。表 9.2-17 给出一些元素与碳反应的温度及生成的碳化物的类型。

表 9.2-17 一些元素与碳的反应

元素	反应温度/℃	反应产物
铝	800	Al_4C_3
铍	900	Be_2C(真空或氩气氛)
钴	210	Co_3C(亚稳定)
		Co_2C(不稳定)
铁	600～800	Fe_3C
铪	200	HfC
锂	800	LiC_2
镁	1 100	Mg_2C
钼	700	Mo_2C
	高于 1 200℃	MoC
镍	1 300	不生成稳定化合物
钽	1 600	Ta_3C(在氢气氛)
	2 200	TaC
铀	1 150	200 h 以上，表面生成 UC
铌	1 200	Nb_2C
硼	1 600	B_4C
硅	1 150	β-SiC

7.3 石墨的插层反应

由于石墨的碳原子平面层间以范德瓦尔斯力弱键合，所以一些原子、分子、离子可以嵌入碳原子平面层间，不破坏碳原子平面的六角网状结构，仅使层间距增大，形成石墨特有的化合物——石墨层间化合物(GICs)。它是碳、石墨材料中的一个重要类型。

关于插层反应及 GICs 材料，将在第 3 章介绍。

编写：沈万慈(清华大学)

第3章　碳、石墨材料工程基础

本章将介绍碳、石墨材料制备的方法及其工艺原理。对于碳、石墨材料的使用者，有必要了解这些内容，以便正确地选用材料。在新的使用要求出现时，正确地选用已有的材料，或向材料工作者提出新材料要求时，这些工程基础知识尤为重要。

1　碳、石墨材料的原料及其处理

工程使用的碳、石墨材料绝大多数是人工碳材料，它们是以煤、石油、动植物及其加工产物为原料。气相碳化使用的原料主要是烃类化合物的蒸气；固相碳化的原料为树脂、纤维及煤等；液相碳化的原料则是石油、煤的加工产物渣油、沥青等。

人工碳材料为了保证合格的产品质量，原料通常要进行必要的处理。

1.1　固体原料的煅烧

以黏结成形的传统碳材料，其骨料石油焦、沥青焦、冶金焦及无烟煤等固体原料在使用前必须经过煅烧处理。这些固体原料通常都含有很高的有机挥发分，碳原子的网状平面也很不完善，如果直接使用，在炭化过程中大量气体逸出造成制品缺陷及炭化时体积收缩率很大。通常石油焦的煅烧温度为1 250～1 400℃，针状焦为1 360℃以上，冶金焦1 300℃，无烟煤1 350～1 400℃。煅烧后原料的真密度从原始的1.4 g/cm^{3}左右提高到2.0 g/cm^{3}左右，电阻率也大幅下降。图9.3-1示出石油焦煅烧过程中性质的变化，表9.3-1列出不同固体原料的煅烧质量指标。

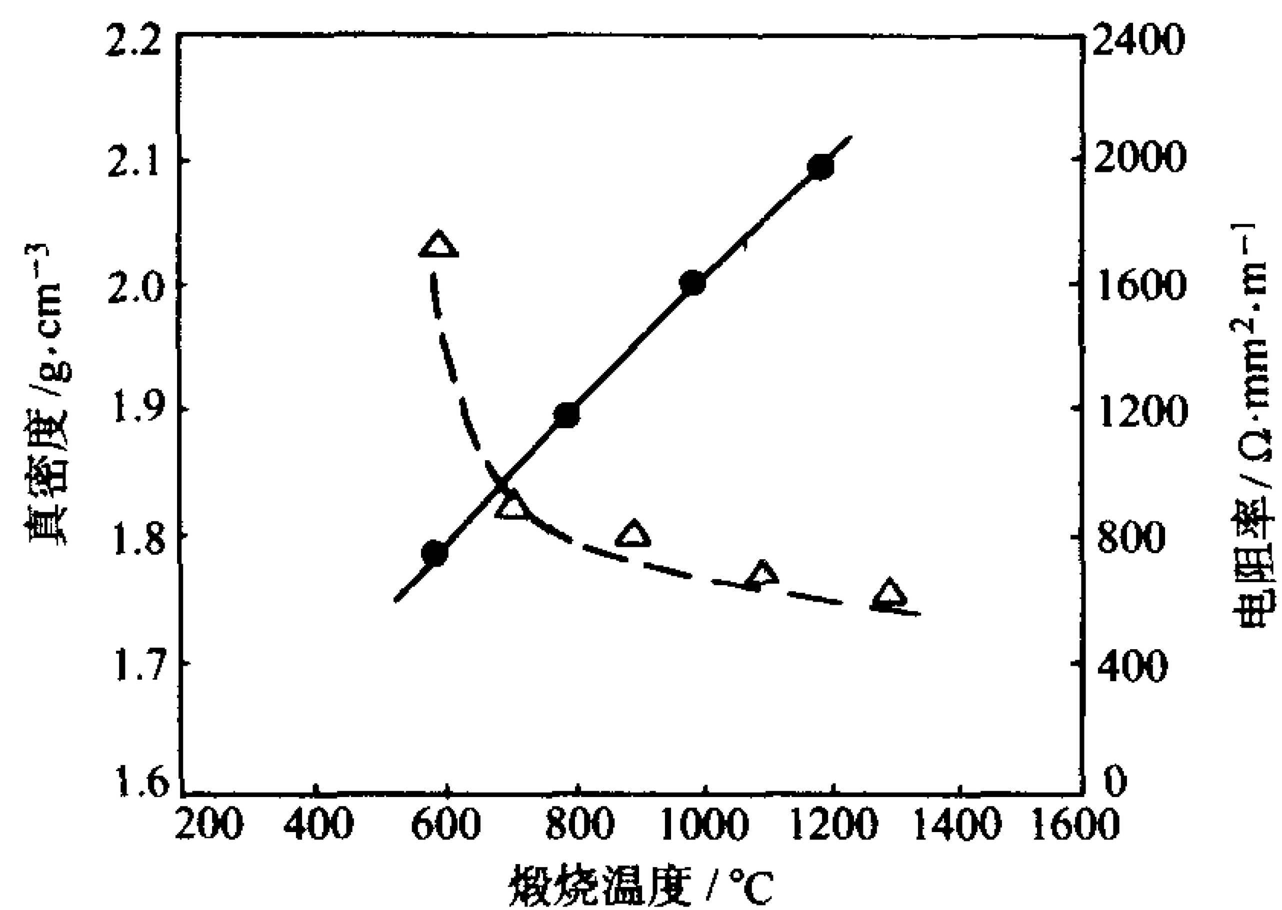


图9.3-1　石油焦在煅烧过程中真密度及电阻率的变化
●真密度；△电阻率

表9.3-1　煅烧料的质量指标

名称	电阻率（不大于）/10^{-6}Ω·m	真密度（不小于）/g·cm^{-3}	水分（不大于）/%
石油焦	550	2.06	0.3
沥青焦	650	2.0	0.3
冶金焦	900	1.9	0.3
无烟煤	1 300	1.74	0.3

1.2　沥青的调制

沥青是液相炭化制品的主要原料，包括煤沥青针状焦（用于超高功率电极的原料）、沥青基碳纤维等。沥青包括石油沥青及煤沥青。它们是石油或煤分馏的残留渣油、焦油经热聚合得到的常温呈固体状的物质。还有一些化工过程也会生产沥青质副产品。沥青是多种缩合多环芳香化合物的混合物，平均分子量为300～1 000。

由于沥青成分复杂，尤其是煤沥青含有较多固态杂质和一次喹啉不溶物（QI），对液相炭化中间相的形成和发展有阻碍作用。因此使用前必须调制，得到符合产品工艺要求的精制沥青。调制技术往往是决定最终产品质量的关键技术。

煤沥青针状焦的原料调制采用溶剂处理法或真空闪蒸－加压缩聚法。前者以苯等芳香族溶剂与煤油、环己烷等脂肪族溶剂的适当配比混合物溶解原料沥青，将澄清液蒸馏回收溶剂后得到精制沥青，QI降到1.0%以下，用以制备针状焦。后者通过真空闪蒸技术得到理论上不含QI的澄清油，缩聚成精制沥青用于制备针状焦。

沥青基碳纤维的原料包括石油沥青及煤沥青。沥青碳纤维有各项同性的通用级碳纤维（GPCF），其抗拉强度为0.4～1.2 GPa，拉抗弹性模量为30～50 GPa，以及各向异性的高性能碳纤维（HPCF），强度及弹性模量分别是1.9～3.1 GPa和379～965 GPa。沥青碳纤维的沥青原料调制改性的目的是得到优良可纺性及高软化点的精制沥青。

各向同性沥青碳纤维的原料调制采用溶剂法、共聚合法精制，使各项同性沥青达到分子量在一个较窄范围内的均匀分布，使流变性符合纺丝要求。各项同性沥青应具备以下条件：软化点为230～280℃，H/C比为0.55～0.70，QI小于5%，分子量分布窄而均匀且有非触变黏－温特性。

各向异性碳纤维的沥青原料的调制可以采用溶剂法、热缩聚法、加氢及催化改性等方法，得到纺丝用的中间相沥青，其灰分、金属离子等杂质含量很低，中间相含量达98%～100%，软化点为230～280℃，纺丝温度下黏度低，具有非触变黏－温特性、良好的可纺性及热稳定性。

在黏结成形的传统碳材料中，用作黏结剂的沥青也需改性处理以提高产品质量，如通过减压蒸馏、热聚合等将中温沥青改性为高温沥青。

1.3　原料的其他处理

与所有工程材料一样，材料的最终质量往往取决于原材料的质量。碳、石墨材料品种繁多，所涉及的原材料多种多样，大多都要经过适当处理才能进入制备工序。包括固体原料的粉碎、分级、粒度配比控制，液、气态原料的提纯、配比控制等。有些材料的原材料处理技术是制备材料的关键技术，如聚丙烯腈（PAN）基碳纤维，其原丝的纯度、强度和取向度是碳纤维质量的决定性因素，沥青基碳纤维的沥青原料调制亦是如此。

多数碳材料企业，原料处理都由自己进行，以便更好控制质量。有些高性能的产品，如碳纤维、热解炭等，原料处理与材料制备是连续进行的整体工艺过程。

1.4　传统碳材料的制备工艺

传统碳材料是以骨料加黏结剂经混捏成形，再经炭化（焙烧）制成碳质材料，石墨质材料则需进一步石墨化处理。

传统碳材料的骨料主要有经过焙烧的石油焦、沥青焦、无烟煤及天然石墨、炭黑等。石油焦主要用于电极、电解阳极、反应堆砌块，沥青焦主要用于阳极板、电火花加工电极等，无烟煤主要用于高炉炭块，天然石墨主要用于电刷，炭

黑用于电刷及机械用碳材料。实际生产中一种制品的骨料往往是几种原料的组合。黏结剂主要是煤焦油和煤沥青，有的制品用树脂作黏结剂。

配料时根据制品尺寸，选用不同粒度配比的骨料混合。大尺寸制品原料的粒度较大，一般最大粒度约为制品直径的 7.5×10^{-3}，大颗粒骨料有利于提高制品的密度，改善抗热振性及降低线胀系数，但不利于制品的力学性能。

混捏是在黏结剂软化温度以上将骨料和黏结剂制成塑性糊料，其作用是使不同粒度颗粒相互充填，达到最大的密度，使黏结剂浸润骨料表面和渗入骨料孔隙。

混捏好的糊料，通常用挤压、模压、振动成形。各向同性要求高的制品用等静压成形。

成形的坯料经炭化（焙烧）、石墨化后加工到所需尺寸。对密度、强度要求高的，石墨化之前还需经过一次或多次的浸渍沥青或树脂后再焙烧的过程。

2　天然石墨的加工

我国的天然石墨资源丰富，主要是鳞片状的晶质石墨及煤变质的微晶石墨（土状石墨）。天然石墨结晶完善，d_{002} 一般为 0.336 ~ 0.337 nm，石墨化度在 80% 以上。天然石墨呈粉末状，直接作为材料使用受到限制，多数情况是作为原料用于制造人工碳材料或复合材料。随着一些新技术、新产品的出现，天然石墨在一些场合加工成材料使用，如高能电池中的正极导电材料，锂离子电池中的负极材料，鳞片石墨通过石墨层间化合物技术加工成柔性石墨板带材、成形件等。

天然石墨的加工主要是提纯及粉碎。

2.1　鳞片石墨

鳞片石墨矿石的含碳量仅 3% ~ 10%，个别矿区可达 20% 以上。鳞片石墨的提纯通过物理选矿及化学提纯。矿体中的鳞片状的石墨与杂质容易剥离，并且石墨鳞片的浮选性很好。通常经多次粉碎、浮选，可以得到不同纯净度的石墨。我国山东南墅石墨矿等主要矿区，通过砂磨机粉碎、浮选可生产含碳量达 98% 的高碳石墨。进一步纯化采用化学提纯，通常以中高碳石墨作原料，采用酸碱法或两酸法提纯。酸碱法是首先将原料与 NaOH 等强碱混合加热至碱融化，去除石墨杂质中的 SiO_2 等酸性化合物，水洗脱碱后再以 HCl 浸泡去除碱性化合物。两酸法是以 HCl 和 HF 的混合液浸泡原料去除杂质。化学提纯可得到 99.0% ~ 99.99% 的纯净石墨。根据不同用途，含碳 50.0% ~ 79.0% 的为低碳石墨，主要用作铸造涂料；80.0% ~ 93.0% 含碳量的为中碳石墨，用于铸造涂料、耐火材料及坩埚等；94.0% ~ 99.0% 含碳量的为高炭石墨，主要用于电炭制品、铅笔、耐火材料、石墨乳、润滑剂及柔性石墨等；99.9% ~ 99.99% 含碳量的为高纯石墨，主要用于高级润滑剂、石墨乳、柔性石墨及化学试剂坩埚等。

石墨的粉碎比较容易，现有的粉碎技术可粉碎到亚微米级微粉。由于制备柔性石墨必须用粒径大于 180 μm 的大片石墨，因此在选矿过程中提高大鳞片的收率受到重视。

2.2　微晶石墨

又称土状石墨、隐晶石墨及不定形石墨，我国微晶石墨的品位较高，含碳量通常大于 60%，石墨矿是湖南郴州鲁塘石墨矿，一般含碳量在 80% 以上。由于成矿机理的原因，原矿中石墨与杂质剥离困难，物理选矿提纯效果不明显。化学提纯的效率也比鳞片石墨低，一般一次提纯可达 95%，多次提纯可获得 99% 含碳量的高纯微晶石墨。近来发展的高温法提纯，利用高温及惰性保护气体，可以提纯到 99.99%。

由于原矿品位高，多数情况粉碎后直接用于铸造涂料、碳糊、耐火材料等，含碳量 85% 以上的原矿粉加黏结剂压成球块状用于炼钢增碳剂等。提纯后的微晶石墨用作电池材料正日益受到重视。

3　炭化工程基础

人工碳材料是以煤、石油、天然气及其加工品为原料，其关键工艺为炭化。根据炭化过程时原料的状态，分为气相炭化、液相炭化和固相炭化，如图 9.3-2 所示。不同的炭化过程对得到的碳的结构有决定性的影响。

3.1　炭化过程的基本反应

煤、沥青、高分子材料等有机体在隔绝空气加热时，将发生一系列复杂的化学反应。整个过程在有机化学、煤化学、石油化学中称为热解，在碳化学中称为炭化。

炭化过程的反应很复杂，但总归都是键的断开和重新组合以形成更稳定的体系。基本上可分为热分解即低分子化和热缩聚即高分子化两类反应。通常前期以热分解为主（200 ~ 300℃），后期以热缩聚为主（500 ~ 600℃）。整个过程两种反应往往重叠或交叉进行。

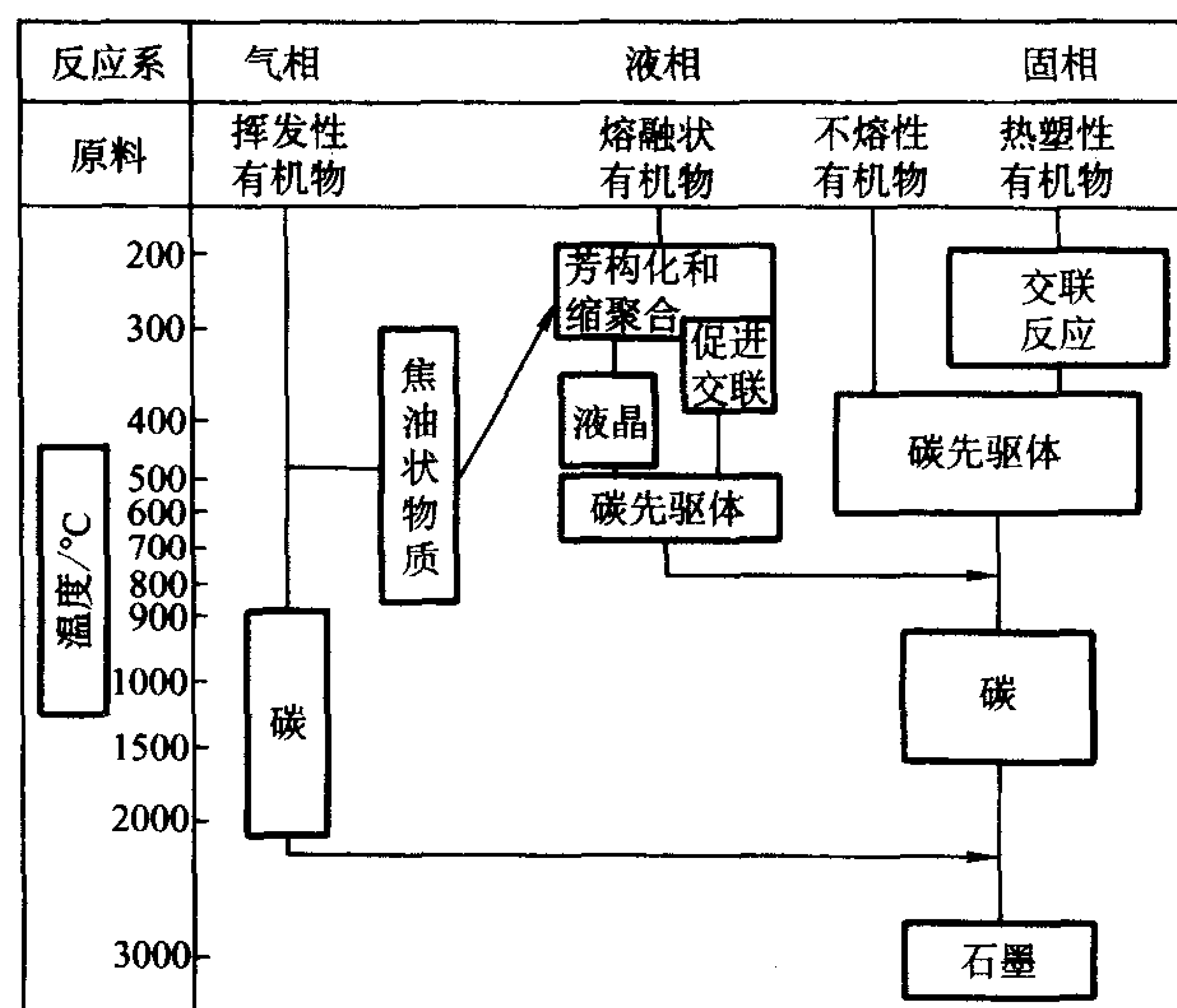


图 9.3-2　炭化过程示意图

3.1.1　热分解反应

烃类的热稳定性：

芳烃 > 环烷烃 > 炔烃 > 烯烃 > 烷烃

从离解能的不同可知烃类热分解反应一般表现为 C—C 键断开形成自由基，进一步反应烯烃则按照 Diels - Alder 反应进行环化。

热分解中环烷烃脱氢反应占主要地位，它导致形成更加稳定的芳烃。

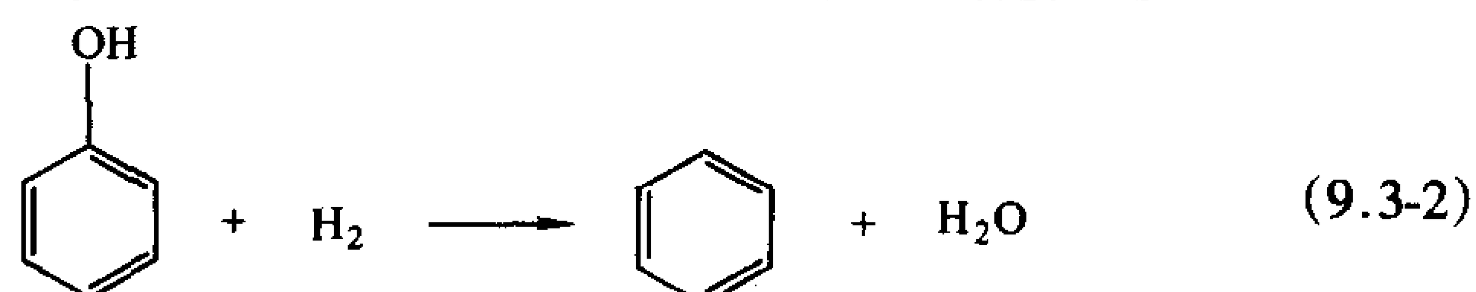
芳烃热分解反应主要是脱氢反应。脱氢反应实际上是芳烃分子间氢的转移，这导致生成瞬间自由基不稳定及不稳定双键，进一步导致热缩聚反应。

有机化合物中的官能团在热分解过程中发生裂解，它们的热稳定性为：

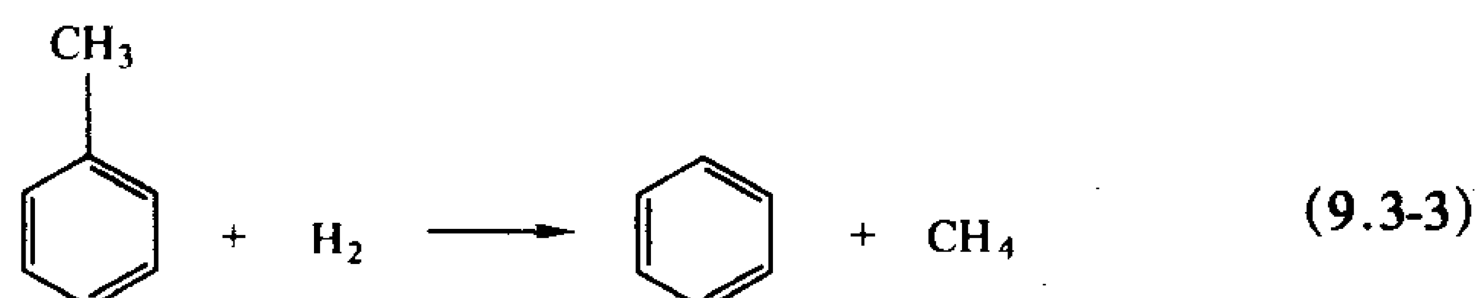


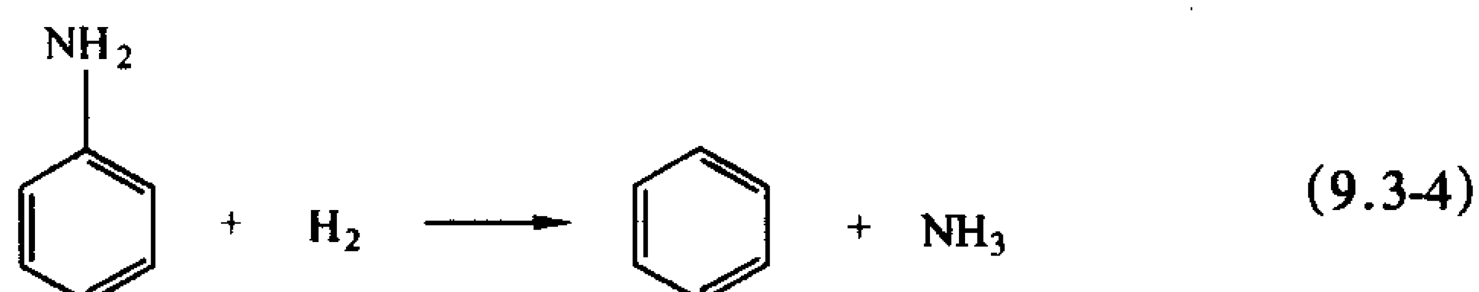
$$—OH > —C=O > —COOH \quad (9.3\text{-}1)$$

在 ≥800℃ 有氢存在时，官能团会发生氢化反应：



(9.3-2)


(9.3-3)


(9.3-4)

羰基在200～400℃左右裂解成CO及CO_2。

热分解产生的低分子化合物CH_4、C_2H_4、H_2、H_2O、CO_2等以挥发分逸出，其中的低分子烃在高温时会进一步裂解析出碳，如≥1 000℃时：

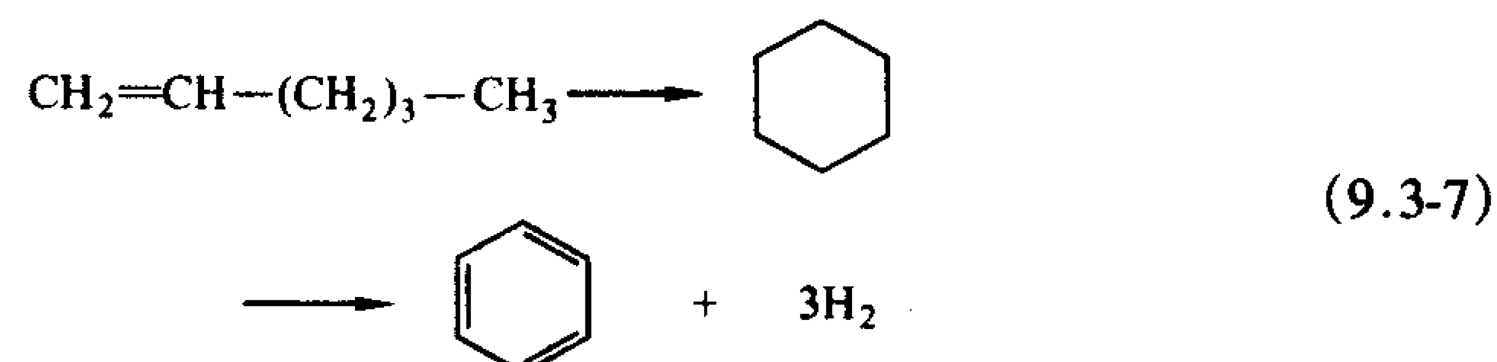

$$C_2H_4 \longrightarrow CH_4 + C \quad (9.3\text{-}5)$$


$$C_2H_4 \longrightarrow 2C + 2H_2 \quad (9.3\text{-}6)$$

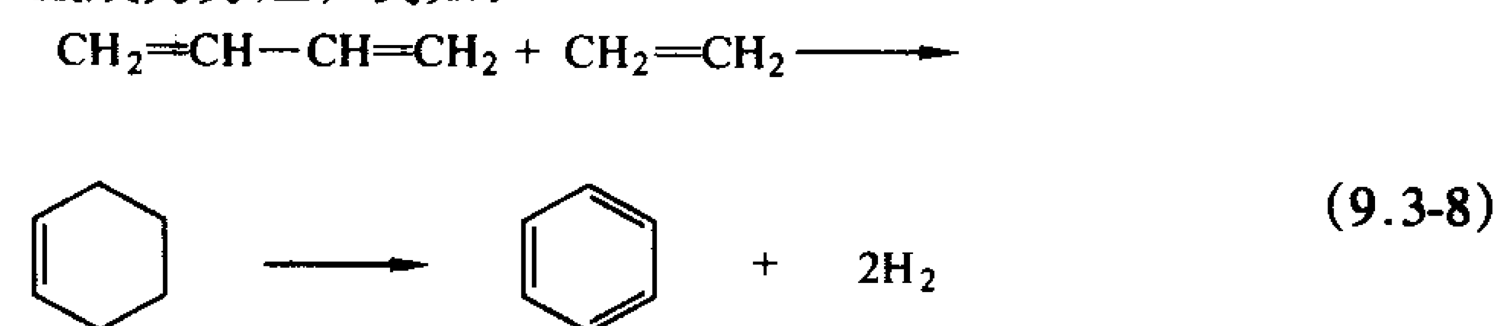
3.1.2　热缩聚反应

热缩聚反应即有机分子的芳构化，进而稠环芳烃化及脱氢缩聚形成平面碳网结构。

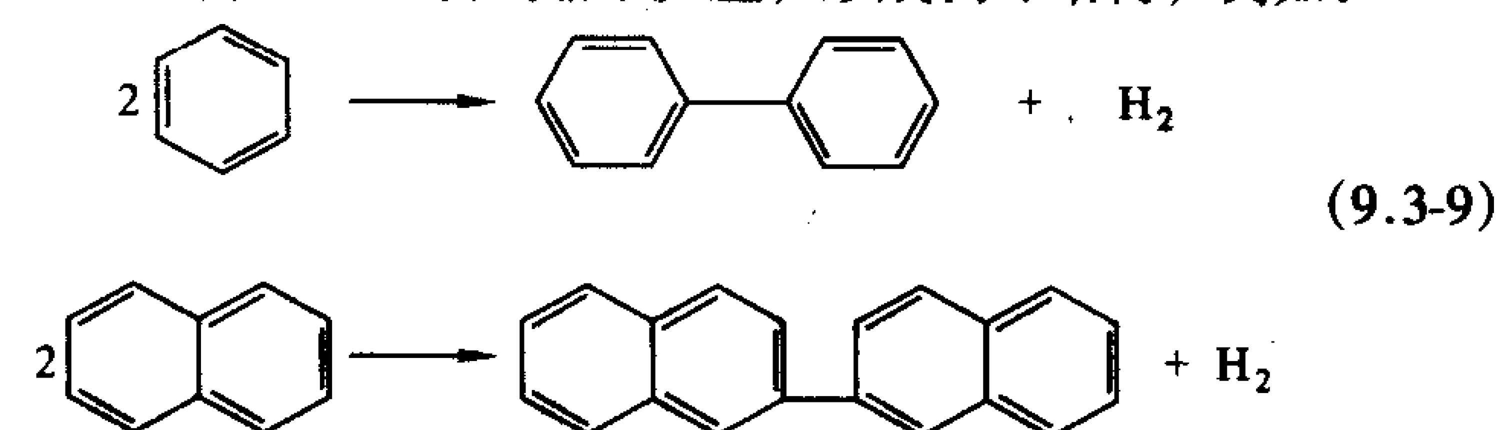
热分解时C—C及C—H键的断开使碳原子产生未成对电子，形成自由基，自由基的活泼性导致生成双键、发生聚合反应。其中既有分子内部的缩合反应也有分子间的缩合反应。例如烯烃可以通过分子的异构化形成环烷，进一步脱氢形成芳烃：


(9.3-7)

而Diels-Alder反应则是双烯与单烯加成形成环烯，进一步脱氢成为芳烃，例如：


(9.3-8)

高温下芳烃发生脱氢缩聚反应，形成稠环结构，例如：


(9.3-9)

进一步的稠环芳烃化及脱氢就形成了平面碳网结构。稠环芳烃化过程中，芳环间可能形成三维空间的桥键结构，导致碳网的平面度变差。炭化后大量存在三维交联结构，将形成难石墨化碳。

3.2　气相炭化

气相炭化的反应物（原料）是碳原子数在15～20以下的烷烃和芳烃。烃类自由能与温度关系如图9.3-3所示。在气相炭化的温度范围内，由烷烃生成烯烃、生成芳烃、生成多环芳烃，进而生成由六角网状碳原子平面组成的微晶，这一过程是热力学的自发过程。

气相炭化有三种类型：①非接触热解型气相炭化，即炭化过程在气相体系中完成，其典型产品是炭黑。②接触热解型气相炭化，即炭化反应在基体表面进行，生成沉积于基体表面的炭，其典型产品是热解炭。③催化热解型气相炭化，即气相反应物在系统中弥散分布的铁、钴、镍等催化剂微粒表面热解并定向析出碳，典型产品为气相生长碳纤维及纳米碳管。

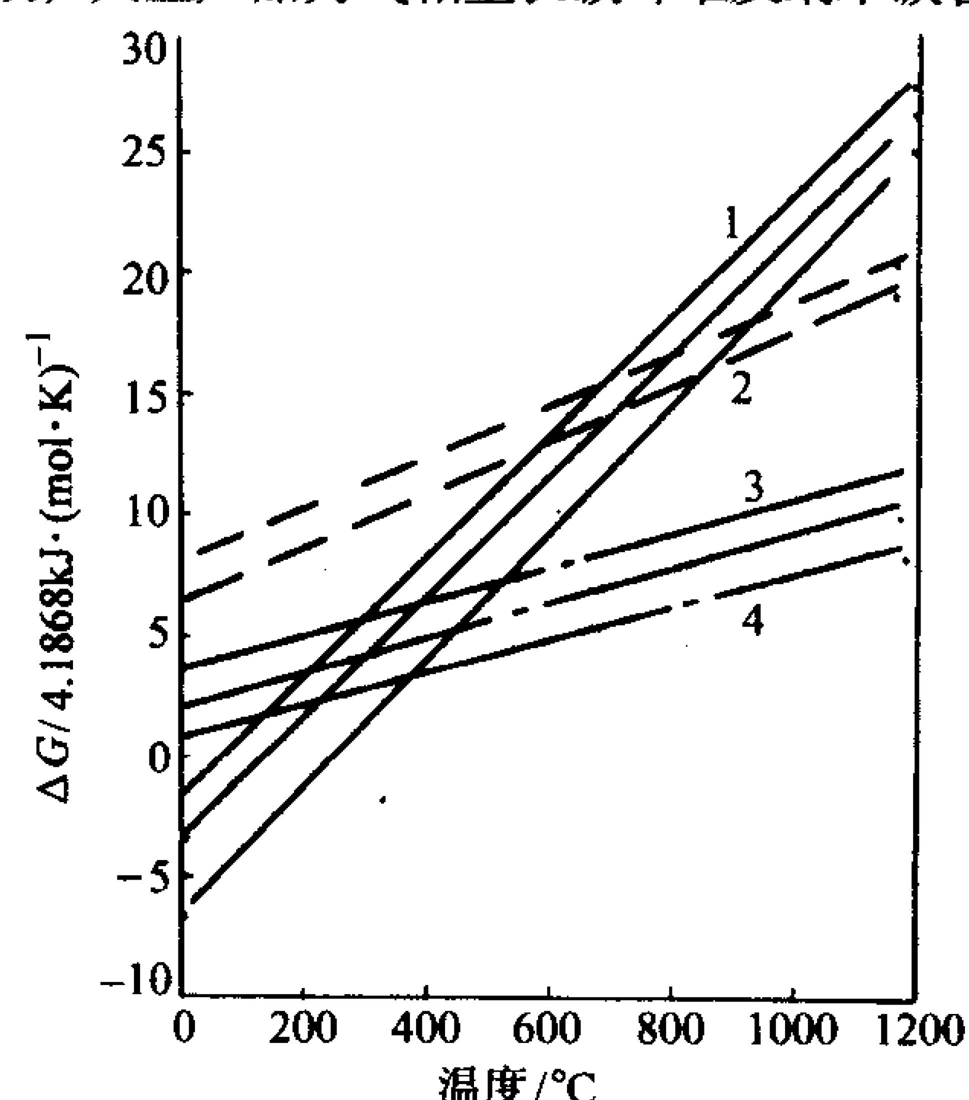


图9.3-3　几种烃的自由能与温度的关系

1—烷烃；2—烯烃；3—苯、甲苯；4—萘等

3.2.1　非接触热解型气相炭化与炭黑

原料气体的非接触热解从化学上可分为热裂解和热氧化分解两种。前者是在无氧条件下烃类气体的热解，后者是有氧环境的不完全燃烧。

从工程上讲，热氧化分解是生产炭黑的主要方法。

原料气体可能生成两种类型的炭，一种是反应炉壁上沉积的炭焦，一种是气相中生成的烟炱即炭黑。炭黑的化学组成为碳98%以上，及少量氢、氧、硫等元素。

气相中的反应过程是一个生核长大过程，分为五个阶段。

1）初期反应　包括多环芳烃的形成、聚合，形成高度凝聚的共轭碳原子自由基团，进一步缩聚成碳原子的六角网状层面堆积。

2）成核作用　生成1～2 nm的微晶，初期反应和成核作用在毫秒级瞬间完成，其机理尚不完全清楚。

3）粒子聚集　成核的1～2 nm的微粒间碰撞、聚集，形成10～50 nm的聚集体。

4）聚集体表面增长　通过进一步聚集或附聚生成约100～1 000 nm的粒子。

5）氧化作用　由于氧化作用，生成表面官能团。实际上在炭黑的生成阶段就伴有炭黑的氧化。

炭黑聚集体的结构如图9.3-4所示，它是由一个或多个围绕晶核同心曲线的碳原子平面层间连成的网络组成的颗粒，颗粒中每个晶核的取向是随机的。每个炭黑颗粒都有其独特外形，具有各向异性。

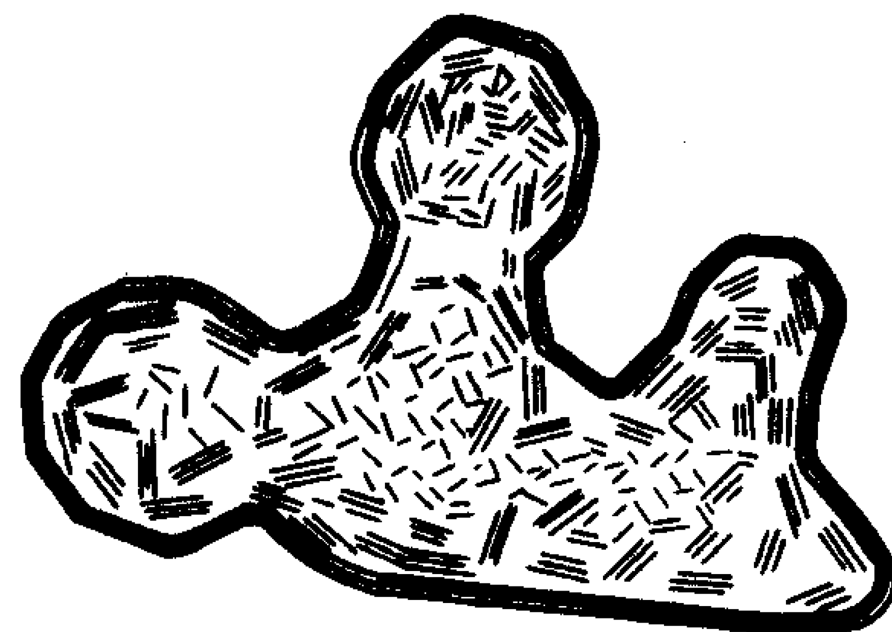


图9.3-4　炭黑颗粒的结构示意图

工业上炭黑生产采用不完全燃烧法和热裂解法，两者根据原料及设备的不同又分为若干种方法，如表9.3-2所示。

接触法生产炭黑是将原料气燃烧的火焰与温度较低的收集面接触，使产生的炭黑冷却附着于收集面上加以收集。其中槽法炭黑是以天然气和煤层气在火房内不完全燃烧，火焰的还原层与往复缓慢运动的槽钢接触，炭黑沉积在槽钢表

面，刮取收集。混气炭黑是以固态烃（如萘、蒽等）或液态烃（蒽油、防腐油等）的气化产物与煤气等载燃气混合后作原料气，后步工艺大体与槽法炭黑相同。滚筒炭黑则使用以回转运行的水冷钢筒为冷却收集面代替槽法中的槽钢。

表 9.3-2　炭黑的生产方法

化学过程		生产方法	炭黑种类	原　料
不完全燃烧法	开放系统（扩散火焰）	接触法	槽法炭黑 混气炭黑 滚筒炭黑	天然气、煤层气 煤气、液态烃、固态烃 煤气、液态烃
	密闭系统（湍流火焰）	炉法	气炉法炭黑 油炉法炭黑	天然气、煤层气 液态烃
		其他方法	灯烟炭黑 重油造气副产炭黑	液态烃 液态烃
热裂解法	不连续	热裂法	热裂解炭黑	天然气、液态烃
	连续	乙炔法	乙炔炭黑	乙炔

炉法炭黑是以气态烃、液态烃或两者的混合物为原料，供给适量的空气，在反应炉内高温燃烧、裂解，生成的炭黑悬浮在烟气中，经冷却、收集得到产品。只用气态烃的为气炉法炭黑，用液态烃的称为油炉法炭黑。

热裂解法炭黑是在隔绝空气的反应炉内将烃热裂解生成炭黑。由于乙炔裂解是强放热反应，所以裂解可连续进行，其他原料则采用间隙（即反应炉分为燃烧蓄热及热分解两部分倒换使用）的不连续方式进行。

不同的设备工艺决定炭黑的结构，只有热裂解炭黑呈单个球形或椭球形微粒存在，其他炭黑都是多个核心的聚集体，形态各异。生产方法不同及工艺因素的控制影响炭黑微粒的粒度及分布。槽法炭黑粒度最小，气炉法可制得精细级及高模量级炭黑，油炉法可制备耐磨级炭黑。炭黑的结构包括如图 9.3-4 所示聚集体的原生结构或一次结构，以及炭黑聚集体由范德瓦尔斯力结合在一起的附聚体结构为二次结构，决定炭黑性能的主要是后一次结构。一次结构是炭黑在橡胶及其他使用系统中实际存在的结构，其表面存在悬挂键及键角的变形、基面的翘曲，这是炭黑对橡胶有补强作用的主要原因之一。炭黑的粒度越细、分布越窄，对橡胶的补强、抗磨越好，对着色剂和导电剂则黑度、导电性越高越好。所以橡胶用炭黑及色素炭黑的分级与粒度紧密相关。表 9.3-3 给出橡胶用炭黑的等级。对色素炭黑分为高色素炭黑（粒径 9 ~ 17 nm）、中色素炭黑（18 ~ 25 nm）以及普通色素炭黑（26 ~ 37 nm），可由槽法及炉法生产。炭黑的粒径需用电子显微镜观测，工业上测定困难，国外已经改用比表面积来划分炭黑的等级，用 BET 氮吸附法测定比表面积在工业上比较方便。

表 9.3-3　橡胶用炭黑的等级

序号	平均粒径/nm	炭黑名称	英文名称缩写
0	1 ~ 10		
1	11 ~ 19	超耐磨炉黑	SAF
2	20 ~ 25	中超耐磨炉黑	ISAF
3	26 ~ 30	高耐磨炉黑	HAF
4	31 ~ 39	细粒子炉黑	FF
5	40 ~ 48	快压出炉黑	FEF
6	49 ~ 60	通用炉黑	GPF
7	61 ~ 100	半补强炉黑	SRF
8	101 ~ 200	细粒子热裂炭黑	FT
9	201 ~ 500	中粒子热裂碳黑	MT

表 9.3-4 为美国 1997 年实施的 ASTM D1765—96a 标准给出的橡胶用炭黑分级。

表 9.3-4　橡胶用炭黑比表面积分级

序号	平均比表面积/$m^2 \cdot g^{-1}$	序号	平均比表面积/$m^2 \cdot g^{-1}$
0	> 150	5	40 ~ 49
1	121 ~ 150	6	33 ~ 39
2	100 ~ 120	7	21 ~ 32
3	70 ~ 99	8	11 ~ 20
4	50 ~ 69	9	≤10

在炭黑的一次结构中存在碳原子平面堆积的微晶，通常只有 3 ~ 5 层（乙炔炭黑有 6 ~ 7 层），层间距为 0.348 ~ 0.356 nm，呈乱层结构。微晶的尺度，对补强炉黑，L_c 为 1.3 ~ 1.6 nm，L_a 为 1.8 ~ 2.4 nm。

炭黑的真密度以氦吸附测定，在 1.85 ~ 2.05 g/cm³，但粉状炭黑表观密度只在 80 ~ 190 kg/m³，这给包装、运输及使用带来极大不便。除少量色素炭黑要求为粉状外，绝大多数商品都经造粒或压缩（乙炔黑）成粒状炭黑，增密到 300 ~ 500 kg/m³。粒状炭黑的粒度在 120 目（125 μm）到 10 目（2 000 μm）之间，粒子的堆积强度（使炭黑堆积成块的最小力）为 40 ~ 70 N，单个粒子的压碎强度为 10 ~ 50 mN。

炭黑的导电性低于石墨，这是由于碳原子平面按同心圆取向的结构，使粒子之间都是 C 轴方向相接触。粒径越小，导电性越好。炭黑由于其交联结构增加导电通路，导电性好。炭黑的导电率是在压力条件下测量的，测量值与压力有关，压力越大，堆积越紧，导电性越好。炭黑的热导率很低，为 0.023 ~ 0.035 W/（m·K），为绝热材料。炭黑的着火温度，炉黑为 350 ~ 380℃，槽黑为 290℃左右，为防止炭黑自燃，生产的后部收集系统不能渗入空气，包装应在 100℃以下。

炭黑主要用于橡胶（主要是轮胎）、油墨工业。在涂料、塑料、农业、、合成革等领域也有广泛应用，在电池、电炭、电子器件、印染、军火等方面也有应用。国外炭黑年产 600 万吨（1997 年）以上，国内年产 57 万吨（1998 年），是碳材料中的一大类，在国内行业划分中属于化工产品。

3.2.2　接触热解型气相炭化与热解炭

接触热解型气相炭化是烃类接触高温基体发生热解炭化，并在高温基体表面上沉积的过程。沉积温度小于等于 1 700℃时的沉积炭为热解炭，大于等于 2 000℃的沉积炭为高温热解炭或热解石墨，沉积过程如图 9.3-5 所示。沉积温度高，沉积炭致密，不分层，沉积温度低时，热解炭密度较低，易平行于基体表面出现裂纹分层，沉积温度对热解炭密度的影响如图 9.3-6 所示，固定床沉积的热解炭为各向异性，流化床得到的为各向同性的热解炭。火箭喷管、喉衬，发射管栅极等使用各向同性热解炭。

热解炭的原料为苯、甲苯、甲烷、丙烷、乙烯、乙炔等，对原料要求高纯度，以保证沉积热解炭的质量。

热解炭沉积的基体材料首选是石墨。制备电子材料用器皿的热解炭，应选用高纯石墨为基体。制备单独的热解炭器件（制成后去掉基体）应选用细结构高密度石墨作基体，基体表面应精细抛光。而用作涂层时，基体可用密度较低且表面粗糙的石墨。除石墨外，钨、钼、钽等难熔金属及其硼化物、氮化物、碳化物也用作基体材料，在涂层、复合时，基体即为复合材料的基体或骨架。

热解炉中的气压及流量也是影响热解炭沉积质量的重要因素，在较低的气压下沉积的热解炭致密，表面光滑，气压过大或流量过大会产生炭黑，影响质量。

热解炭有明显的各向异性。在热解炭沉积时，石墨结晶的碳原子网状平面基本平行于基体的沉积面。取向度及各向异性的程度与沉积温度及制品的热处理密切相关，图 9.3-7

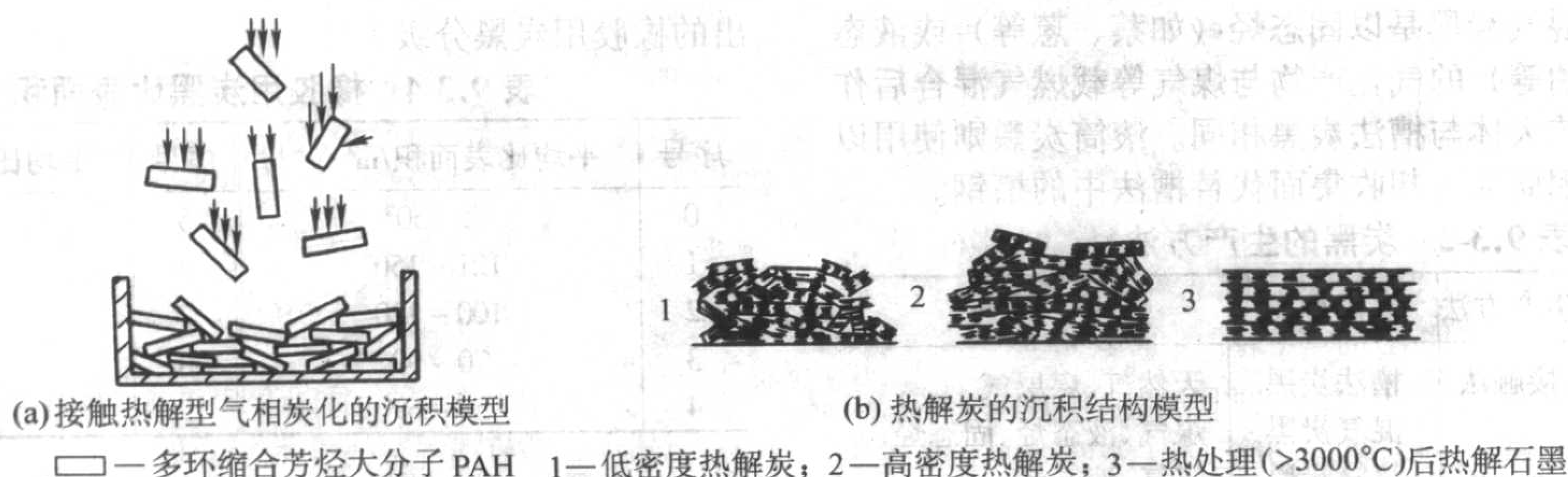


图 9.3-5　热解炭沉积模型

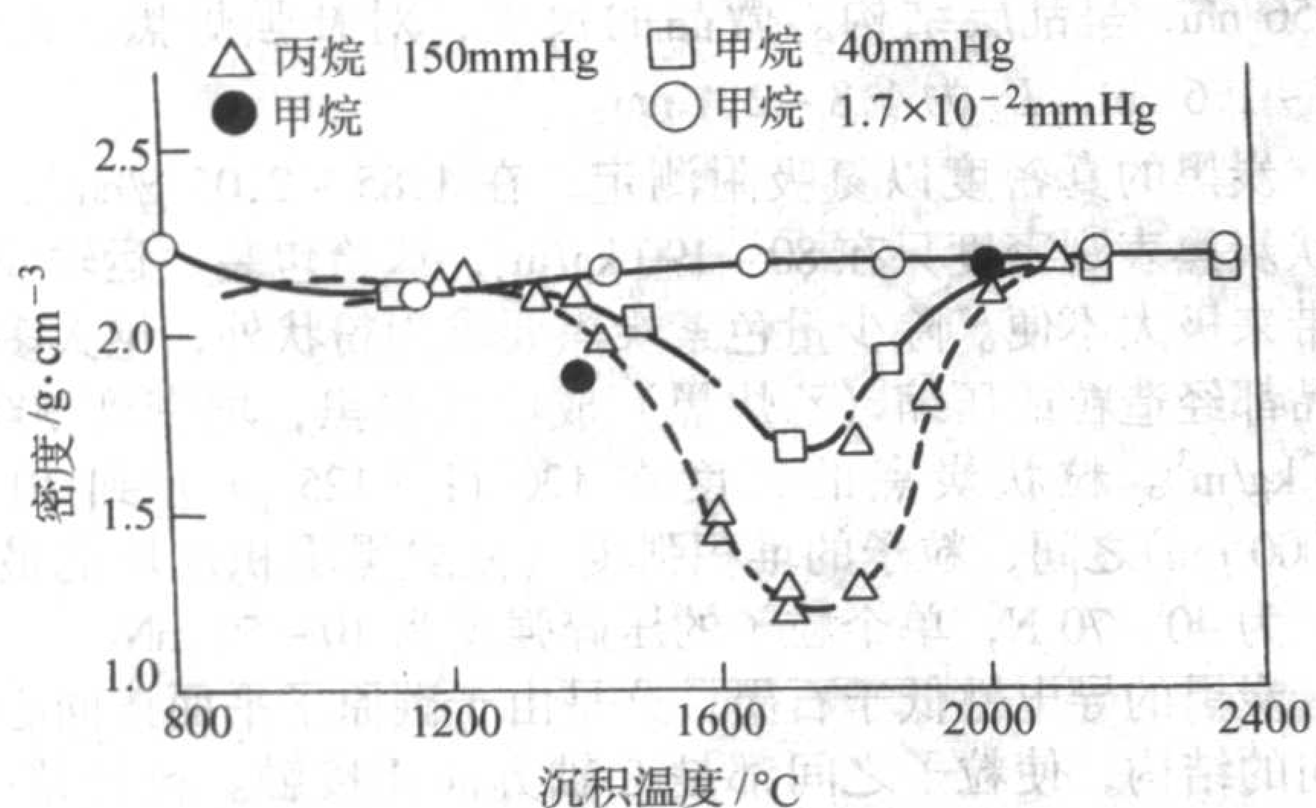


图 9.3-6　热解炭密度与沉积温度的关系

(1 mmHg = 133.322 Pa)

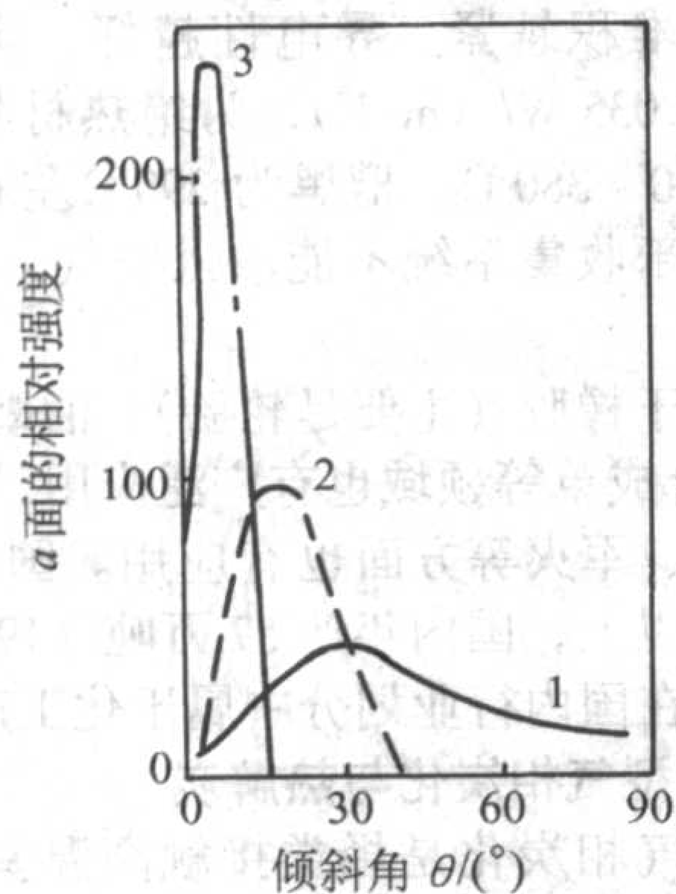


图 9.3-7　热解碳（002）面取向分布

1—1 600℃沉积的热解炭；2—2 300℃沉积的热解炭；

3—经过3 200℃热处理后的热解炭

给出（002）面取向分布与沉积温度及热处理关系，图 9.3-8 给出电阻率各向异性与沉积温度的关系。

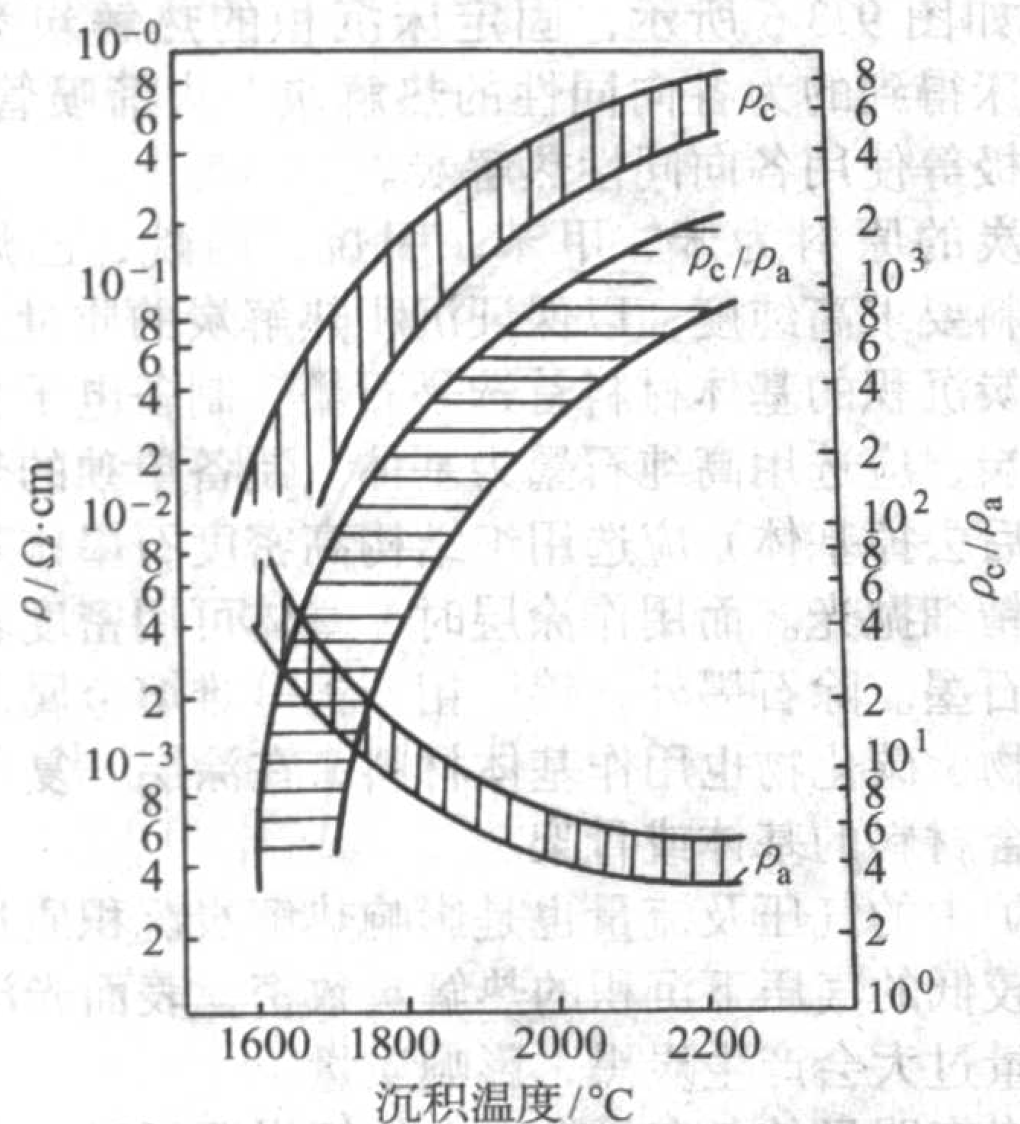


图 9.3-8　热解炭电阻率与沉积温度的关系

热解炭纯度很高，杂质含量小于 50×10^{-6}。其抗氧化性能好，优于传统工艺制备的高强石墨（表 9.3-5）。热解炭质地致密，透气性很低，可以达到 $10^{-11}\sim10^{-13}\ cm^2/s$（He），相当于玻璃。

表 9.3-5　不同沉积温度的热解炭的氧化速度

沉积温度/℃	氧化速率/mg·cm⁻²·min⁻¹		
	700℃	800℃	1 000℃
1 700	0.088	0.30	1.94
1 850	0.027	0.20	2.25
2 000	0.022	0.26	2.02
2 100	0.016	0.22	1.82
2 200	0.015	0.16	1.96
高强石墨	0.186	1.09	2.62

热解炭的沉积很慢，因此，热解炭制品的制备往往需要数十、数百甚至上千小时的沉积，所以成本高昂。

3.2.3　催化热解型气相炭化

在热解炭的工艺条件下，如果系统中存在铁、钴、镍等催化剂微粒时，原料气体的热解炭化将在催化剂微粒表面进行，形成气相生长碳纤维（VGCF）或碳纳米管（CNT）。

作为碳源的气体在催化热解时，因工艺条件的不同而生成直径差异很大的实心或空心的纤维状产物。按直径可以划分：小于等于 20 nm 的为碳纳米管，15～100 nm 的为纳米碳纤维，大于等于 100 nm 的为气相生长碳纤维，如图 9.3-9 所示。

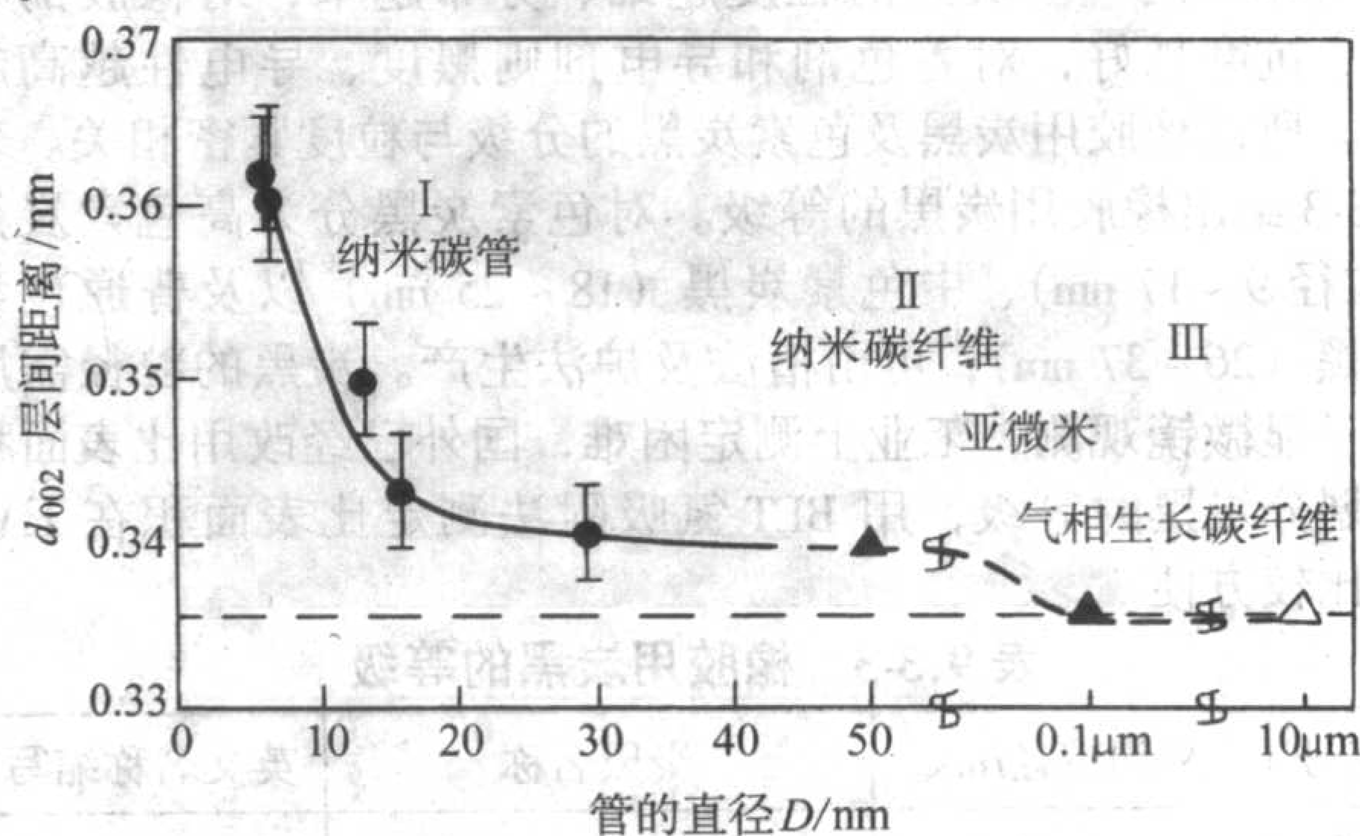


图 9.3-9　各种纤维状碳的直径与平均层间距

VGCF 呈现三维石墨的结构与性质，CNT 为单层管或多层同心管状，呈现一维特性。纳米碳纤维介于二者之间。通常 VGCF 生成的炉压及温度较高（1 000～1 400℃），而 CNT 的炉压及温度较低（小于 1 000℃）。纳米碳管还有其他多种制备方法，对纳米碳管本篇将在第 7 章中另作较详细的叙述。

气相生长碳纤维再经 2 000～3 000℃石墨化处理后即成为气相生长石墨纤维（VGGF）。以低碳烃类、环芳烃、脂肪烃类等碳源气体与氢气及载气（N_2、Ar）在 1 100～1 400℃

与催化剂（Fe、Co、Ni或其他化合物）微粒作用制备VGCF，按催化剂是固定于基板或随碳源气流入反应炉分为基板法和流动法两类，后者又分为催化剂与碳源一起导入和分别导入的直接导入式和间接导入式。不同制备方法装置示意图见图9.3-10、图9.3-11。两类方法都能大量制备VGCF。由于工艺条件的不同，主要是催化剂类型的不同，制备的VGCF形态各异。基板法使用铁基催化剂时，得到直线形碳纤维（图9.3-12 a），其生长速率一般为1 mm/min，最高可达30～50 mm/min，直径1～100 μm，长度大于300 mm。而使用镍基催化剂时，则得到螺旋形碳纤维（图9.3-12b）。

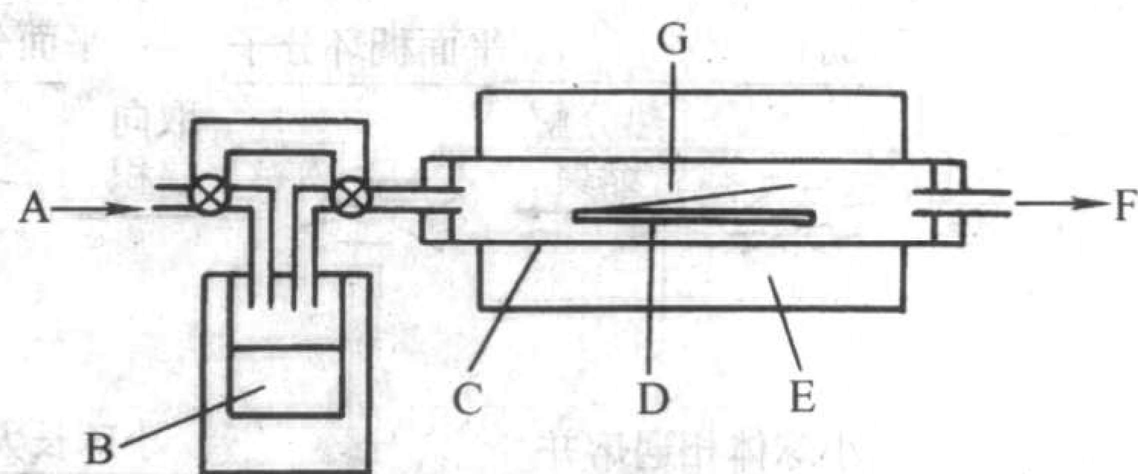
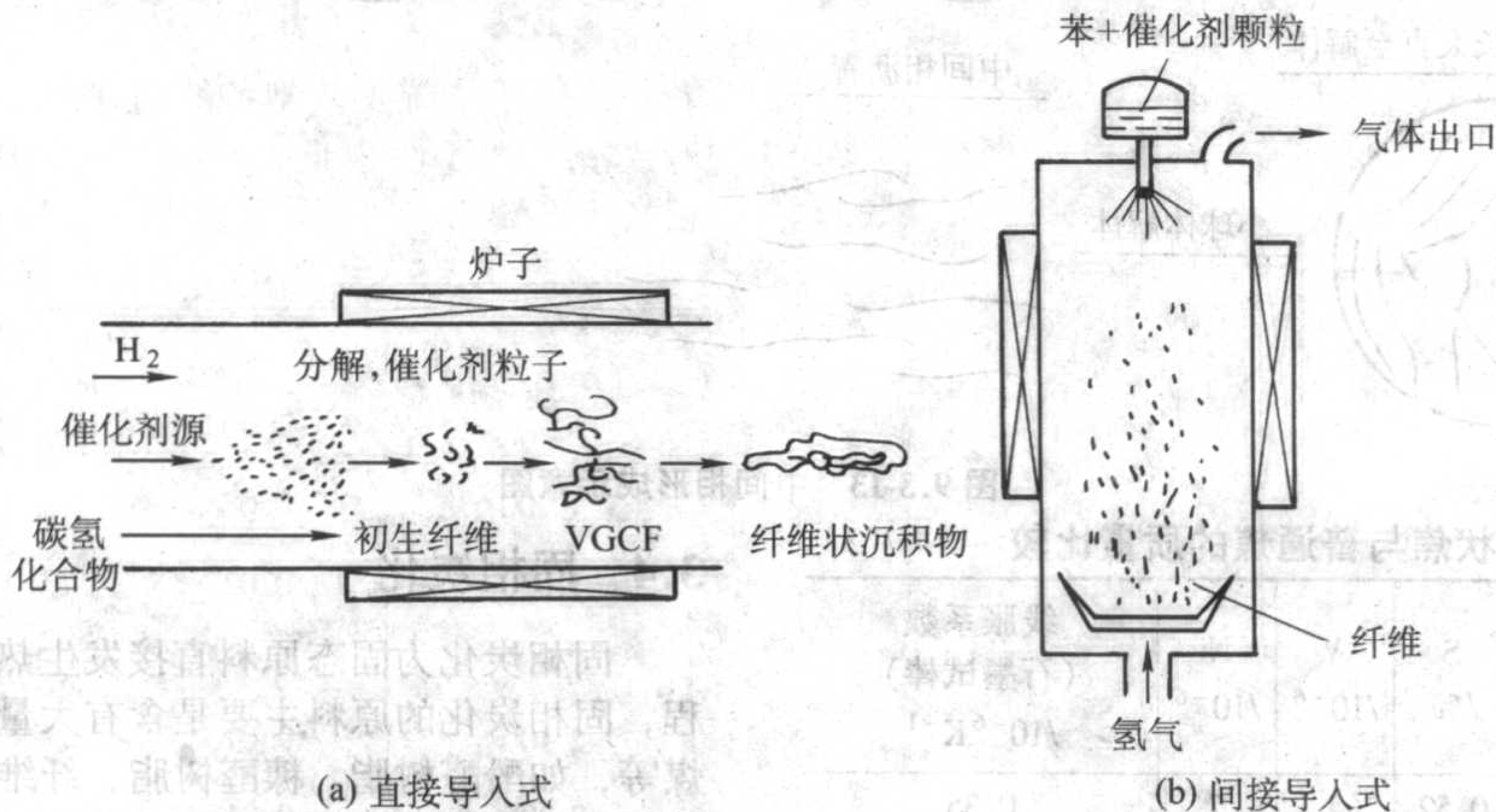
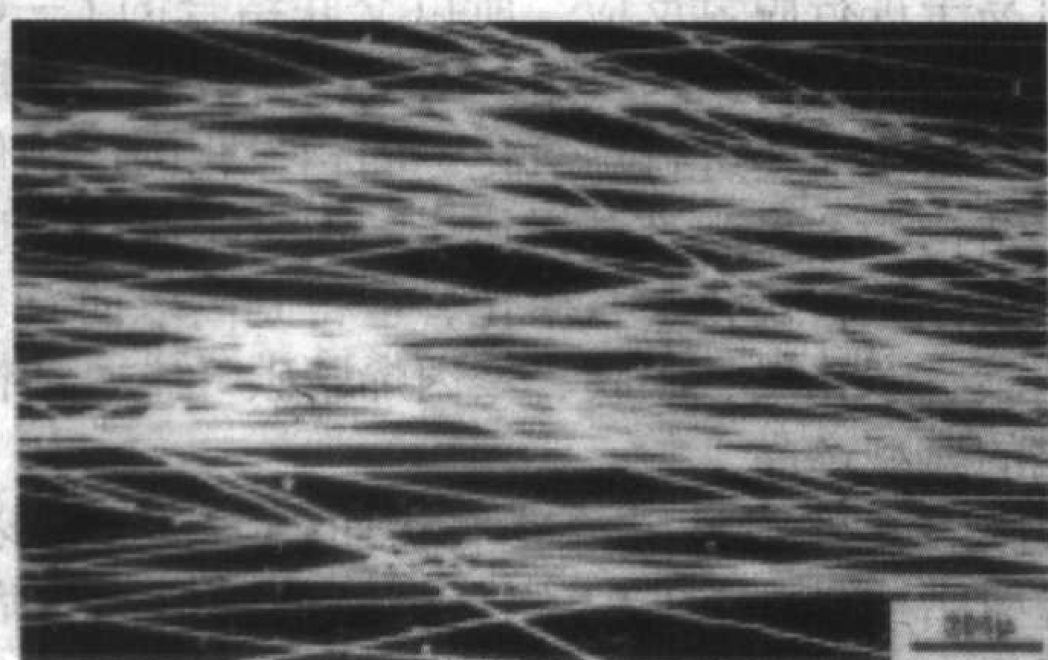


图9.3-10　基板法制备VGCF示意图
A—H_2；B—烃类；C—陶瓷管；D—基板；E—加热炉；F—尾气；G—VGCF

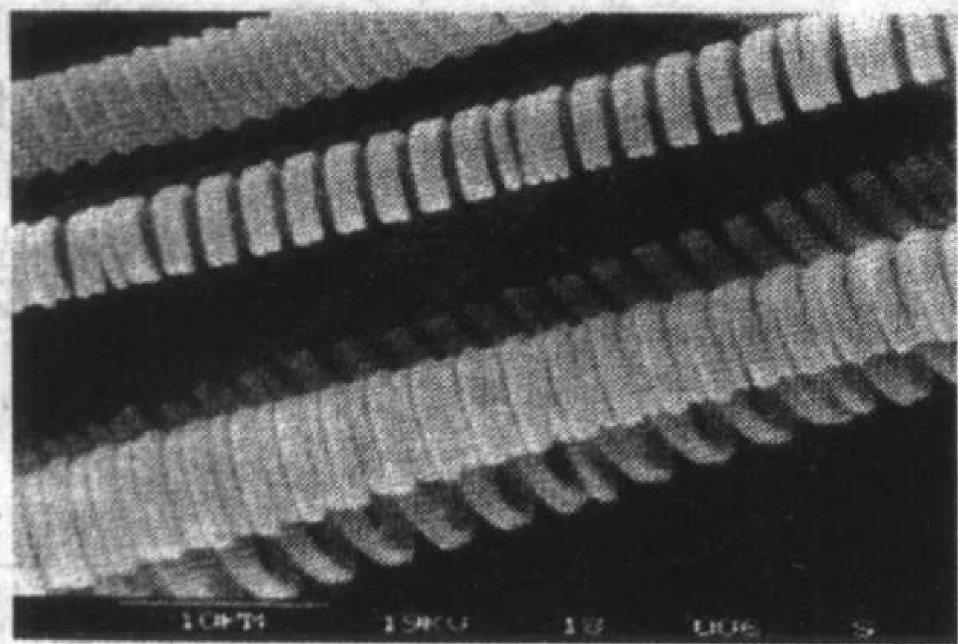


(a) 直接导入式　　(b) 间接导入式

图9.3-11　流动法制备VGCF示意图



(a) 直线形



(b) 螺旋形

图9.3-12　VGCF的形态

VGCF经石墨化处理后得到VGGF后，力学性能及导电性都明显提高（表9.3-6）。气相生长碳纤维和气相生长石墨纤维在增强复合材料、导电和导热材料等领域有很好应用前景。

表9.3-6　VGCF及VGGF的性能

	抗拉强度 /GPa	弹性模量 /GPa	电阻率 /μΩ·m	密度 /g·cm^{-3}
VGCF	1.5	200～400	10～16	
VGGF	5.0	200～400	0.8～1.5	2.03

3.3　液相炭化

液相炭化通常在≤500℃的条件下进行。反应体系为液态，通常的原料为煤系沥青和重质油以及石油系重质油。炭化过程为热分解生成低分子化合物以及热缩聚的芳构化、稠环化，其间伴随有氢转移，温度升高促使缩聚增加黏度直至固化形成炭结构。在液相炭化过程中发现一种以缩聚稠环芳烃结构为主体的液晶状态，碳化学中称之为中间相（mesophase）。

液相炭化的中间相理论是碳化学的重要基础。20世纪60年代Tayler和Brooks首先发现了中间相并研究了其结构，其后许多学者发展及完善了中间相理论。60年代末至70年代应用该理论制备出针状焦、中间相碳微球（MCMB，mesocarbon microbeads）、用于制造高密度碳、石墨材料以及用作锂离子电池负极材料，通过对中间相过程的调整制备出的各向异性沥青基碳纤维是高强、高模量的高性能碳纤维。

中间相的热转化如图9.3-13所示。焦油、沥青在350℃以上的热分解及热缩聚形成稠环缩合芳烃平面分子，当分子量增大到1 000～1 500时，平面结构的稠环芳烃分子因范德瓦尔斯力相互吸引而取向层积成为各向异性的新相，在降低表面能的趋势下形成中间相小微球，小球体长大、相遇融并，当小球体融并长大到30～100 μm时，表面张力难以维持球形而解体为中间相沥青。此时若有流速合适的定向气流（针状焦成焦过程）或牵引速率合适的定向拉力（碳纤维的纺丝过程）作用于中间相沥青，炭化产物将得到细纤维状的各向异性碳。

液相炭化是一个有机化学反应过程，反应速率不大，因而影响因素多且复杂。如原料中高活性组分较多，交联反应受到控制，不发生取向，中间相难以发生而形成各向同性碳或镶嵌型的各向异性碳。原料中游离碳等一次喹啉不溶物将导致中间相小微球形成洋葱状结构，不利于融并长大。因此控制中间相，原料的调制十分重要。

针状焦比普通焦具有更高的纯净度，主要优越性是其热膨胀率很低，表9.3-7给出美国大陆石油公司（CONOCO）的

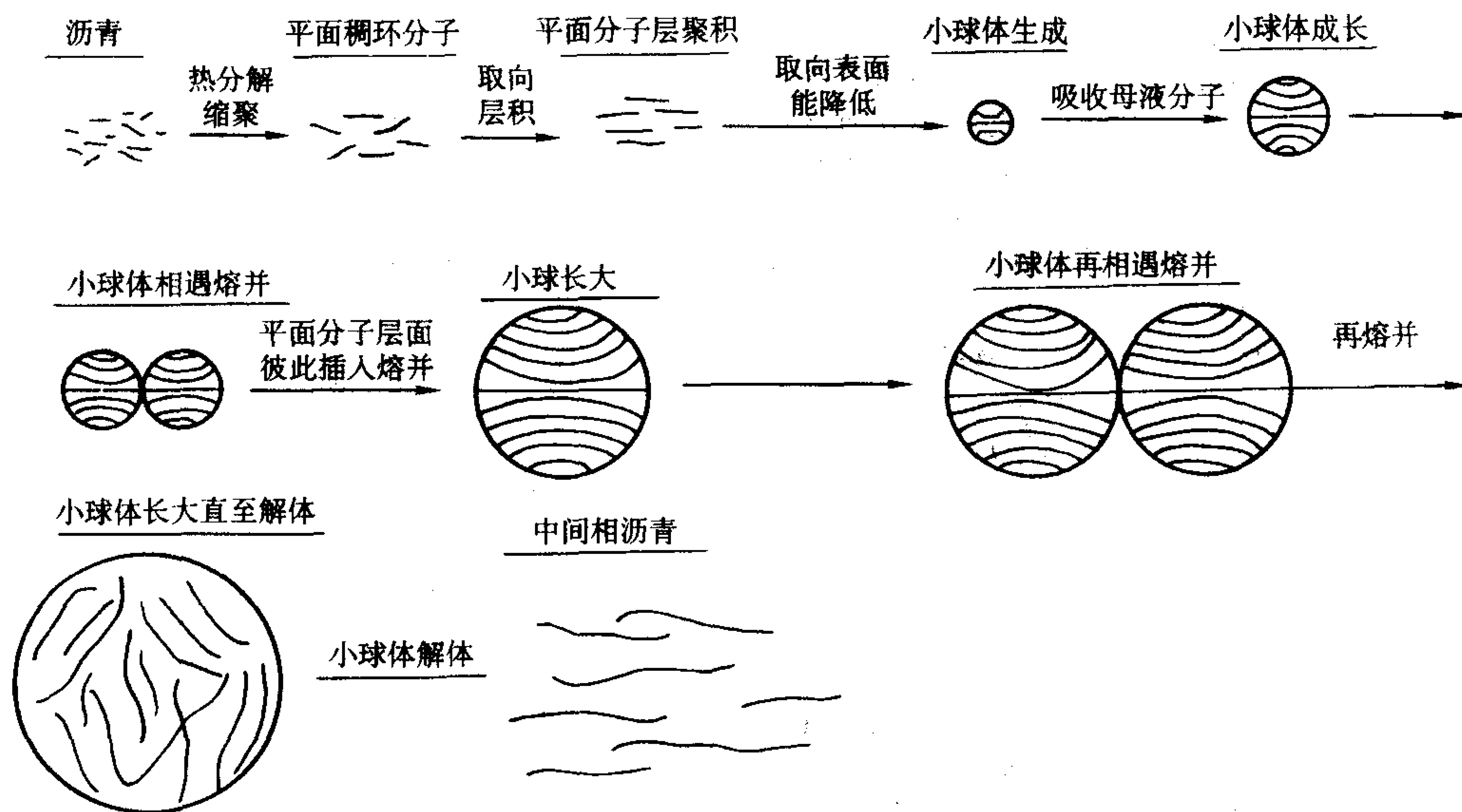


图 9.3-13 中间相形成示意图

表 9.3-7 针状焦与普通焦的质量比较

焦种	挥发分 /%	灰分 /%	S /%	V $/10^{-6}$	Ni $/10^{-6}$	线胀系数（石墨试棒）$/10^{-6}K^{-1}$
煅烧针状焦	0.24	0.07	0.52	4	7	0.35
煅烧普通焦	0.20	0.14	1.06	< 100	< 100	1.2

Humber 工厂生产的针状焦与普通焦的质量比较。针状焦主要用于高功率及超高功率电极的制造。美国和日本是生产针状焦的大国，表 9.3-8 给出用于生产高功率电极（HP）及超高功率电极（UHP）的针状焦的质量指标。

表 9.3-8 针状焦质量指标

用途	真密度 $/g\cdot cm^{-3}$	震实密度 $/g\cdot cm^{-3}$	电阻率 $/10^{-6}\Omega\cdot m$	>6 目粒度 /%	线胀系数（0～100℃）$/10^{-6}K^{-1}$	S /%	灰分 /%
UHP	>2.12	0.77～0.81	<1 100	>45	<0.25	<0.7	<0.4
HP	>2.11	0.76～0.80	<1 100	>40	<0.4	<0.7	<0.4

中间相碳微球（MCMB）的粒径在 1～100 μm，商品化产品常在 1～40 μm。MCMB 制备的关键是在中间相形成过程中获得中间相沥青微球，而不是融并的产物。中间相沥青微球再经预氧化、炭化即得 MCMB，其工艺过程如图 9.3-14 所示。获得中间相沥青微球有两种方法。一种是直接缩聚法，即原料沥青经热缩聚一定程度后，得到含有中间相小球沥青，而后通过溶剂法或离心法分离得到中间相微球。另一种是间接法，即制得中间相沥青后，将其研磨成微粉，在一定温度下分散在其他液相中形成悬浮液，中间相沥青微粉在其软化温度以上因表面张力而球化，而后分离。

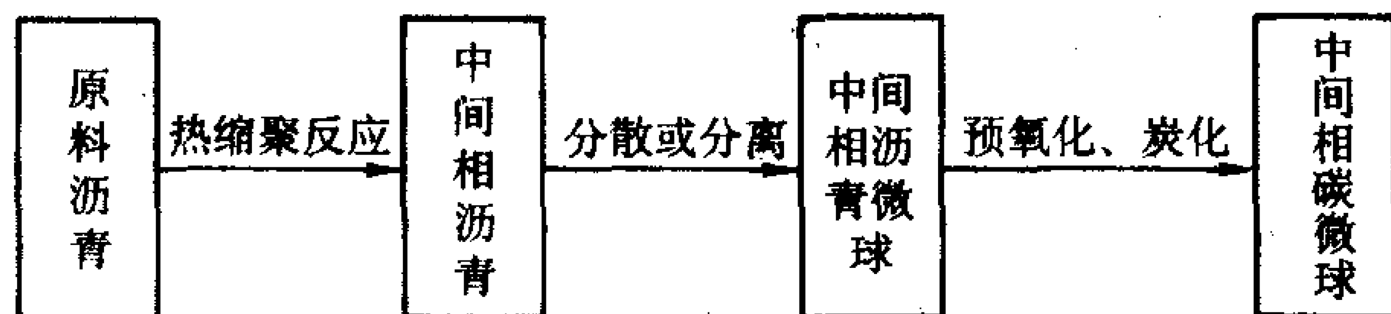


图 9.3-14 MCMB 制备流程

MCMB 是优良的锂离子电池负极材料，也是制备高强高密各向同性碳材料的优质原料。其碳质颗粒不用黏结剂可以直接压制成形，经过热处理得到优质高强高密各向同性碳、石墨材料。经过石墨化处理的 MCMB 压制材料，体积密度可达 1.8～2.2 g/cm^3，抗弯强度为 60～170 MPa，电阻率为（2.1～2.6）$\times 10^{-6}\Omega\cdot m$。

3.4 固相炭化

固相炭化为固态原料直接发生热分解及热缩聚的炭化过程，固相炭化的原料主要是含有大量交联键的树脂、纤维及煤等，如酚醛树脂、糠醛树脂、纤维素、聚丙烯腈纤维及经过不熔化（预氧化）处理的沥青纤维等。

氧在固相炭化中起着重要作用，原料中存在氧元素或含氧基团时易于进行脱氢反应，所以交联结合的 C—C 键较少被破坏，基本不进行结构重组。对某些含氧量低的原料如聚丙烯腈，在炭化前要进行预氧化。固相炭化的产物保持了原料的交联结构，大多为难石墨化炭，但是用高结晶度的芳香类高分子膜作原料炭化、石墨化，可得到高取向石墨膜。

玻璃碳、多孔炭、碳膜、聚丙烯腈碳纤维、活性炭等是固相炭化的典型产品。

玻璃碳因其外观呈黑色玻璃状而得名，通常以呋喃树脂、糠醛树脂或糠酮树脂为原料，经过成形固化后炭化得到。为了得到致密的产品，使炭化时气体产物的逸出及体积收缩不造成孔隙及裂纹，炭化的加热速率极慢，关键温度段时不到 1℃/h，因此整个炭化过程需要几周的时间。玻璃碳结构致密，气体渗透率很低，可与玻璃媲美（图 9.3-15），密度低，通常为 1.4～1.5 g/cm^3，强度大，抗弯强度为 100 MPa左右，有很高的化学稳定性。玻璃碳制品一般厚度在 2.5 mm 以下，可以制成片、皿、管等，用于半导体生产、熔融金属导管、化工中的耐蚀设备器件等，人造心脏瓣膜框架也使用玻璃碳。

材料名称	气体渗透率 $/cm^2\cdot s^{-1}$ $10^2\ 10^0\ 10^{-2}\ 10^{-4}\ 10^{-6}\ 10^{-8}\ 10^{-10}\ 10^{-12}$
玻璃碳	
玻璃	
异丁烯橡胶	
天然橡胶	
锻钢 (N_2, 600°C)	
不透性石墨	
钯 (H_2, 200°C)	
高密石墨	
砖	
一般人造石墨	

图 9.3-15 一些材料的气体渗透率

多孔炭是经过发泡处理的多孔树脂炭化后的产物。它具有碳、石墨材料的耐高温耐腐蚀等性能，同时孔隙发达，质

地轻并具有一定的强度。用作航天器发汗冷却材料的基体及隔热材料、过滤材料等。也能处理成多孔玻璃碳，用于电化学电极材料，例如磷酸燃料电池的电极，在200℃磷酸中工作数千小时。表9.3-9列出两种多孔玻璃碳的部分性能。

碳膜是高分子材料膜经炭化的产物，如聚丙烯腈经预氧化、炭化后得到的碳膜可用于微型电子线路中，随炭化温度不同，电阻率可以在 $(10 \sim 10^4) \times 10^{-6}\Omega\cdot m$ 间变化。当用高结晶取向聚酰亚胺膜炭化、石墨化后，可得到高取向石墨膜，可以用于高保真高音喇叭的振动膜。

聚丙烯腈碳纤维将在第5章中叙述，活性炭将在第4章环保材料中作较详细叙述。

表 9.3-9 两种多孔玻璃碳的性能

性 能	A型	B型
密度/$g\cdot cm^{-3}$	0.45	0.45
抗弯强度/MPa	17.6	21.6
电阻率/$10^{-6}\Omega\cdot m$	220	200
平均孔径/μm	55	35
孔隙率/%	65	65
热导率（200℃）/$W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$	0.2	0.2
比表面积/$m\cdot g^{-1}$	1	1

4 石墨化

炭化后得到的产物其结构为碳原子六角网平面的乱层结构，进一步隔绝空气在2 000℃以上高温处理即为石墨化过程。

在1 500℃以下，主要是进一步排除挥发分，H、O、N、S等杂质原子及基团与碳的键合断开，杂质以单质或简单化合物逸出。1 500℃～2 100℃之间，碳网平面尺寸长大，堆叠层数增多。进一步的升温使碳层面间距由无定形的大于0.344 nm向石墨的0.335 nm接近，形成石墨结构。图9.3-16和图9.3-17给出不同温度微晶尺寸及层间距的变化。

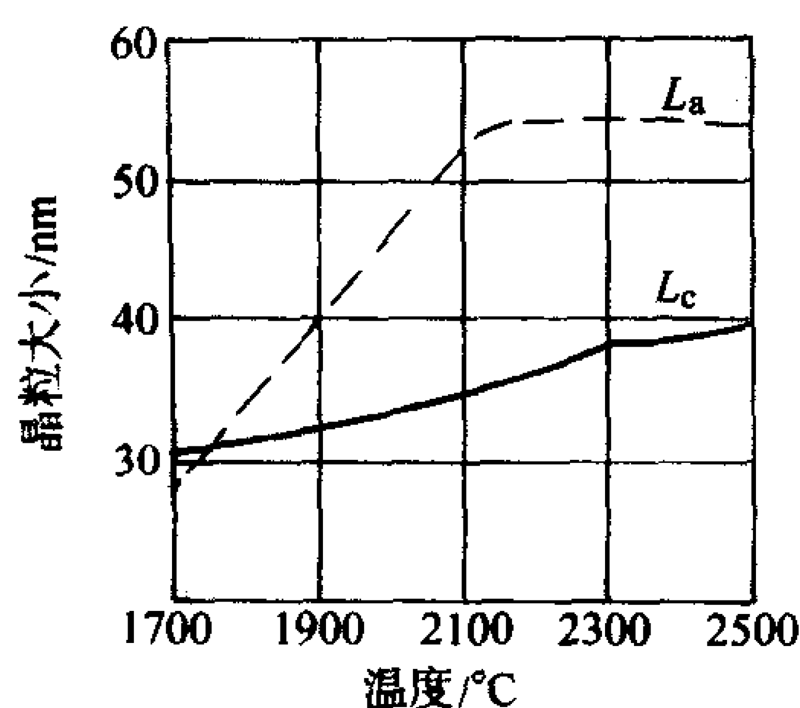


图 9.3-16 石墨化过程中微晶尺寸 L 的变化

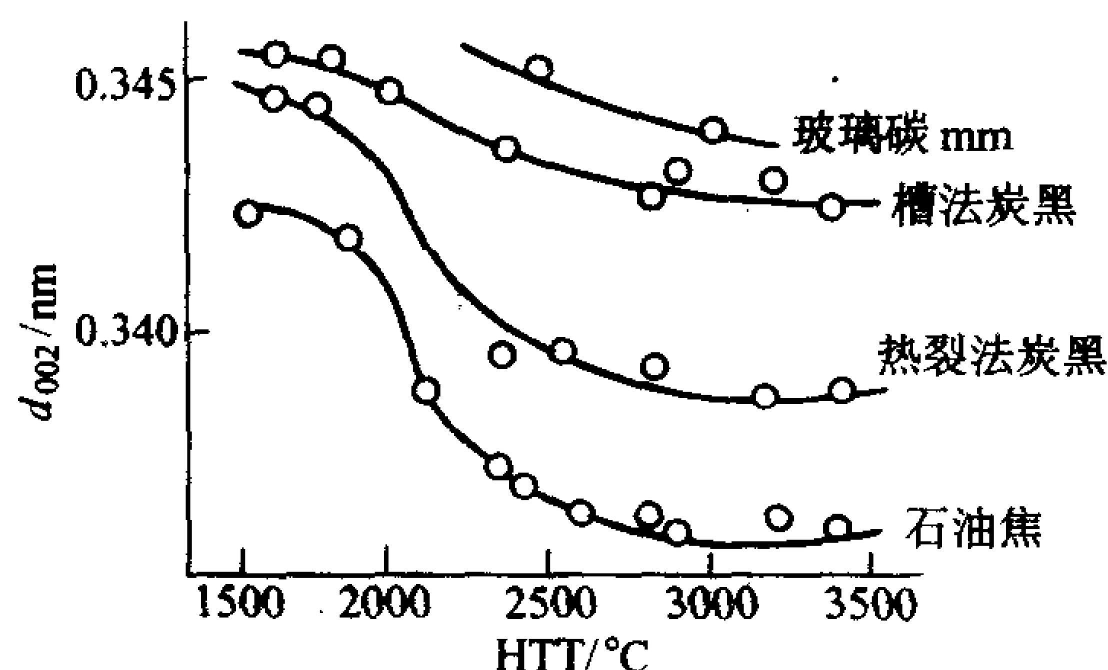


图 9.3-17 石墨化过程中碳原子层面间距的变化

炭化产物的结构对石墨化效果影响很大。通常液相炭化的产物择优取向明显，碳层面交联键少，为易石墨化炭（软炭）。而固相炭化得到的为碳层相互交联的立体网状结构，为难石墨化碳（硬炭），如玻璃碳在3 000℃处理，d_{002} 仍为0.344 nm。

温度对石墨化程度的影响远大于时间的影响，足够的高温才能提供石墨化所需的活化能（图9.3-18）。高压及B、Fe、Co、Ni等催化元素的存在能促进石墨化。

在高温下进行的石墨化过程中，碳、石墨材料也被纯化，杂质含量明显减少。这是由于相当多的杂质元素及混合物的沸点低于石墨化温度，在石墨化时挥发逸出，一些沸点较高的化合物高温时被碳还原后也呈气态逸出，此即高温纯化或热纯化。热纯化通常将石墨化温度提高到2 800～3 000℃。对有些沸点很高的杂质元素及碳化物，如Ti、TiC、BC、VC等沸点都超过3 000℃，采用气体纯化或化学纯化的方法提纯，在石墨化处理的同时通入氯或二氯二氟甲烷，与杂质反应生成卤化物，通常卤化物沸点低，呈气体逸出。核石墨及半导体生产用石墨要求高纯石墨，表9.3-10列出热纯化和化学提纯石墨的杂质含量。

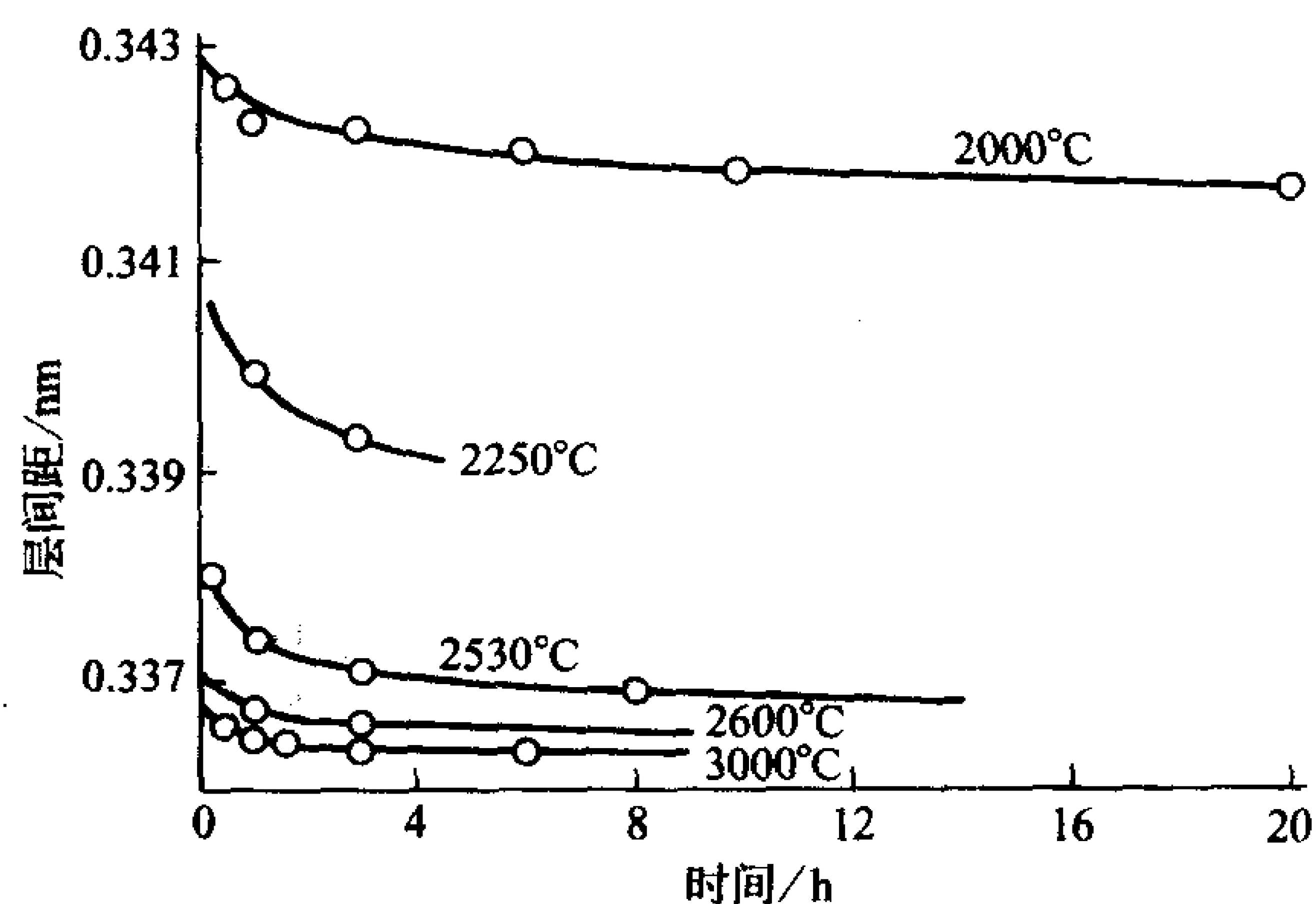


图 9.3-18 石墨化温度和时间对层间距的影响

表 9.3-10 不同纯化石墨的杂质含量

杂质	石墨的杂质含量/10^{-6}		
	未纯化	热纯化	化学纯化
总灰分	1 600	540	5
Si	94	46	<1
Fe	310	10	<2
V	30	25	<0.2
Ti	34	11	1
Al	40	2.5	0.1
Ca	320	147	0.4
B	0.5	0.4	0.06
S	175	19	10

5 石墨层间化合物反应

5.1 石墨层间化合物（GICs）

层状结构的石墨，碳原子六角网状平面内碳原子以共价键和大π键结合，键合能为627 kJ/mol，结合紧密，而碳原子层面间以范德瓦尔斯力结合，层间距为0.335 nm，键合能为5.4 kJ/mol。因此在一定的条件下，其他的原子、离子、分子和原子团能插入到石墨的碳原子平面层间，形成石墨层间化合物。

按层间插入物与石墨碳原子面的键合方式可以分为共价键GICs、离子键GICs和分子键GICs。共价键GICs主要是氟化石墨 $(C_xF)_n$。离子键GICs按插入物提供和吸收电子的不

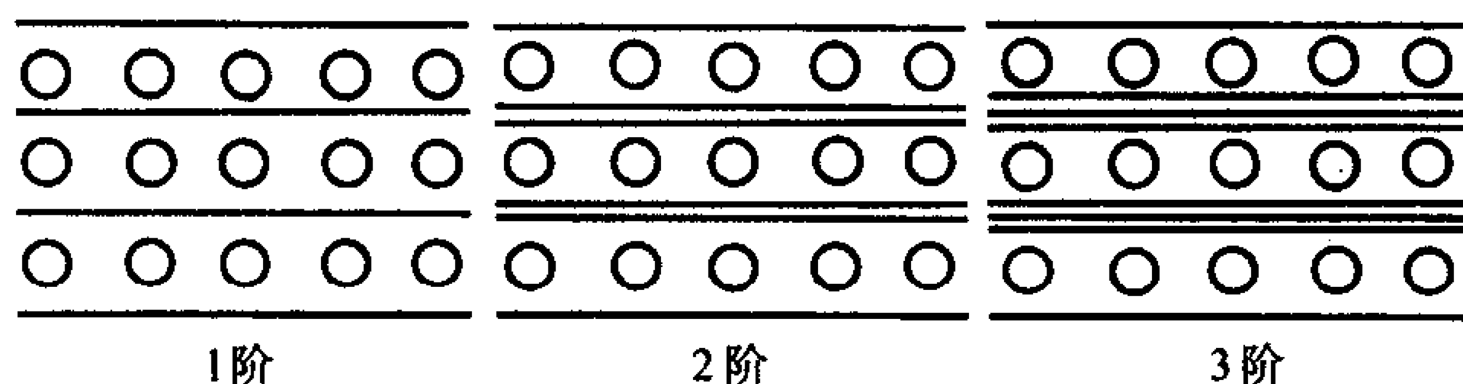
同分为施主型和受主型，施主型 GICs 主要是碱金属、碱土金属及一些过渡金属的石墨层间化合物，受主型则是卤族元素、卤化物及金属氧化物、氧化性酸等形成的石墨层间化合物。分子键 GICs 主要是一些高分子物质，如四氢呋喃等形成的石墨层间化合物。石墨层间化合物大多数是非化学价计量的化合物。几种插入物共插层时还会形成三元等多元插层化合物。表 9.3-11 列出一些石墨层间化合物的分类。

表 9.3-11 石墨层间化合物的分类

键合类型		插入物
共价键 GICs		F_2, O(OH)
离子键 GICs	施主型	Li, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba Sm, Eu, Tm, Yb Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Mo K-Hg, Rb-Hg K-NH_3, Ca-NH_3 K-H, K-THF, K-C_6H_6, Cs-C_2H_4
	受主型	Br, ICl, IBr, IF_5 $MgCl_2$, $FeCl_2$, $FeCl_3$, $NiCl_2$, $CuCl_2$, $AlCl_3$, $SbCl_5$ $AlBr_3$, $CdBr_2$, $HgBr_2$ AsF_5, SbF_5, NbF_5 CrO_3, MoO_3 H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4, $HClO_4$
分子键 GICs		THF

共价键 GICs，因碳原子网面与插入物强烈的键合作用，碳原子六角网平面变形。大多数石墨层间化合物碳原子网平面的结构变化很小，C—C 键长略有变化，基本保持石墨的碳原子六角网平面。

阶结构是石墨层间化合物结构的主要特征。阶数即相隔几层碳原子平面层有一层插入物。但实际上不可能形成理想的阶结构，Daumas 和 Herold 提出了伴有碳原子平面弯曲的畴结构，D-H 畴结构模型已为实验证实。图 9.3-19 示意给出阶结构及 D-H 模型。



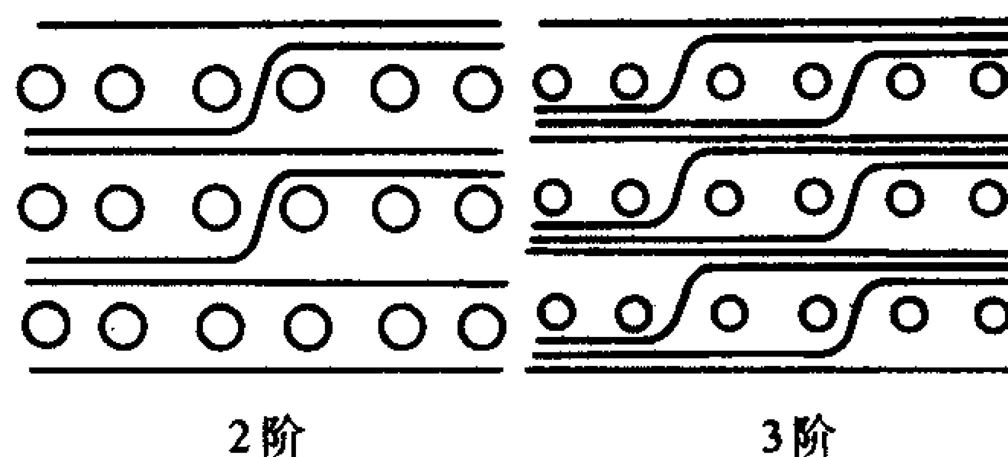


图 9.3-19 石墨层间化合物的阶结构
——为碳原子平面；○为插入物

石墨层间化合物的碳原子层及插入层基本保留了其原来的结构及理化特性，因此石墨层间化合物是一种纳米级（分子级）层状结构复合材料。同时由于碳原子层与插入层间的量子交互作用，出现了许多特异的理化特性。例如 AsF_5 和 SbF_5 的石墨层间化合物电导率大于 10^6 S/cm，高于铜；K-Fe_2O_3-GICs 具有低温、常压、高效的合成氨的催化作用等。GICs 由于插入物的不同、阶结构的不同而导致其理化特性的不同，图 9.3-20 示出不同 GICs 在不同阶结构时的电导率。GICs 通常具有比石墨更强的各向异性。

石墨层间的插入反应从石墨层片的边缘开始进入，插入物在层间扩散进入石墨碳原子平面层间形成层间化合物。插入层基本保持自己原有的结构及性质，并且是二维的纳米结构。当插入层与其他物质进行反应时，是在纳米级空间进行，GICs 成为纳米反应器，这有可能开发出一些新的纳米材料。

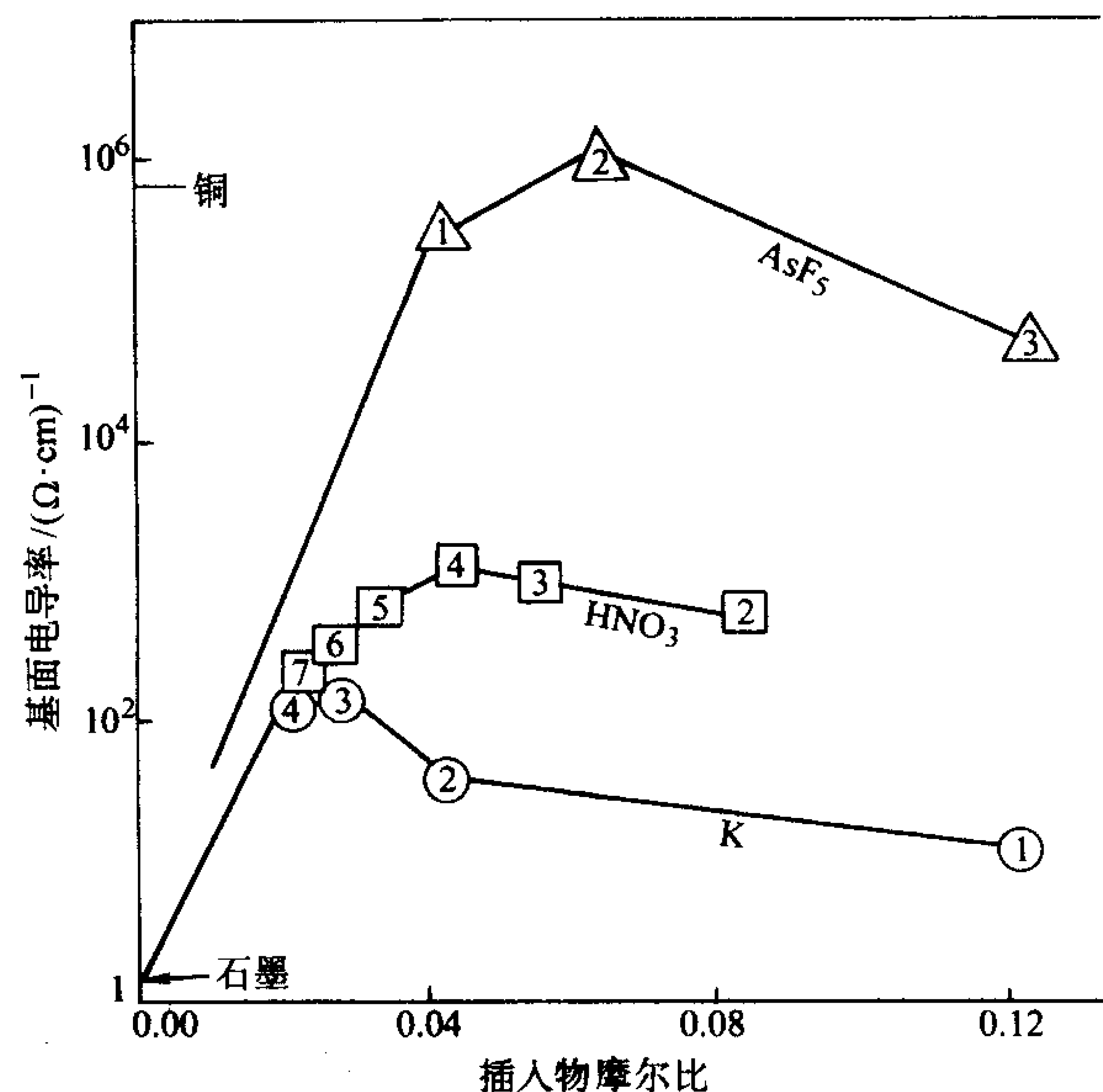


图 9.3-20 几种石墨层间化合物的阶数与电导率的关系
（导电性曲线中的数字为 GICs 的阶数）

在 20 世纪 60～70 年代石墨层间化合物材料的合成、结构及其性能的研究有很大的进展，合成出数百种石墨层间化合物。石墨层间化合物在高导电材料、催化剂材料、军用隐身材料等领域有良好的应用前景。目前产业化应用较多的是氟化石墨以及柔性石墨。

5.2 氟化石墨

氟化石墨 $(CF)_n$、$(C_2F)_n$ 是由炭或石墨与氟直接反应，生成共价键石墨层间化合物，由于 C—F 键的强烈作用，石墨的碳原子平面变形为椅式的层状结构（图 9.3-21），氟化石墨为白色的固态粉末，其层状结构的层间结合能很低（8.4 kJ/mol）。当合成温度较低时，生成 $(C_xF)_n$ $(2<x<5)$ 石墨层间化合物，此时 C—F 键由共价键向离子键过渡，粉末颜色由白色变为灰色，由 $(CF)_n$、$(C_2F)_n$ 的绝缘体向半导体过渡。

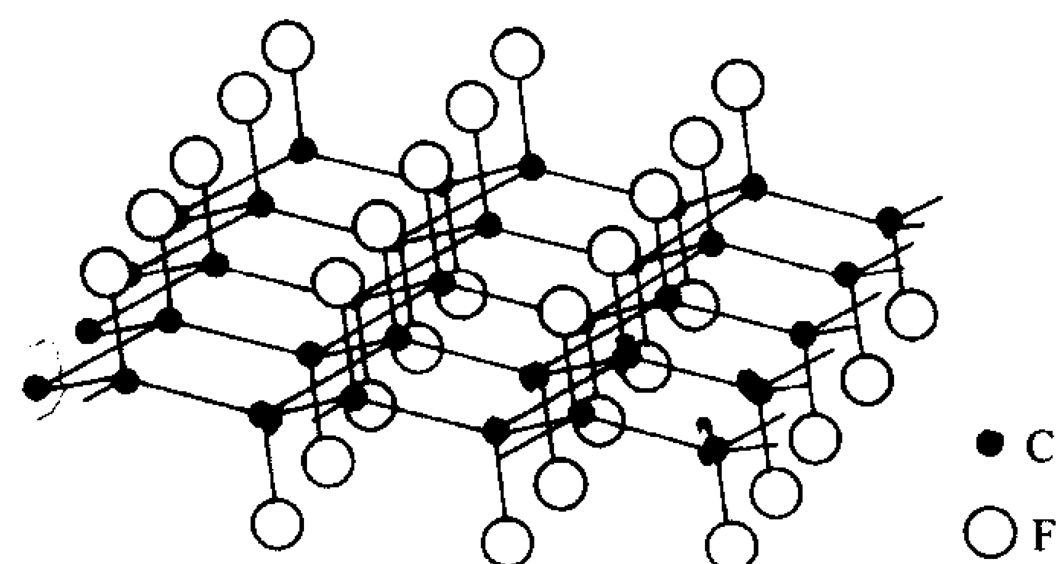
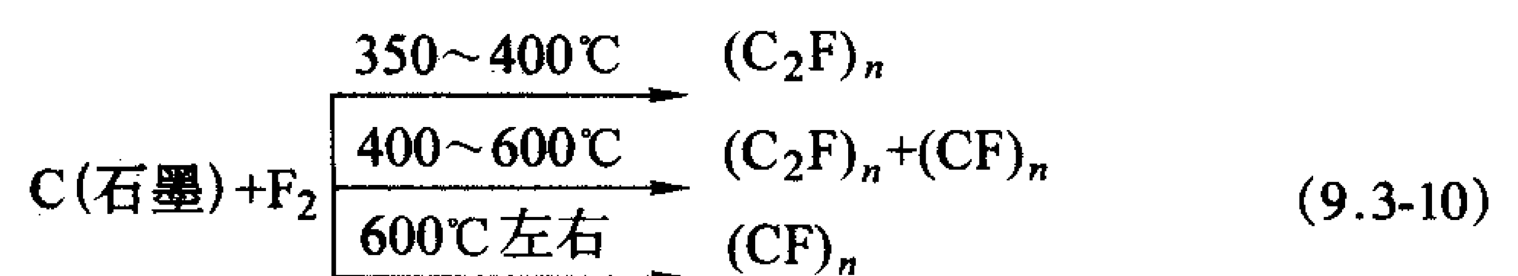
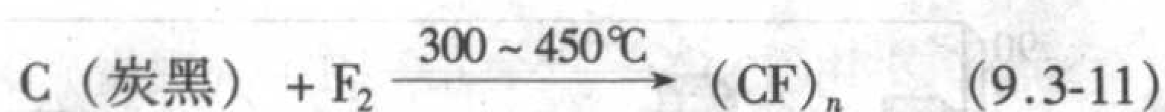


图 9.3-21 氟化石墨的结构

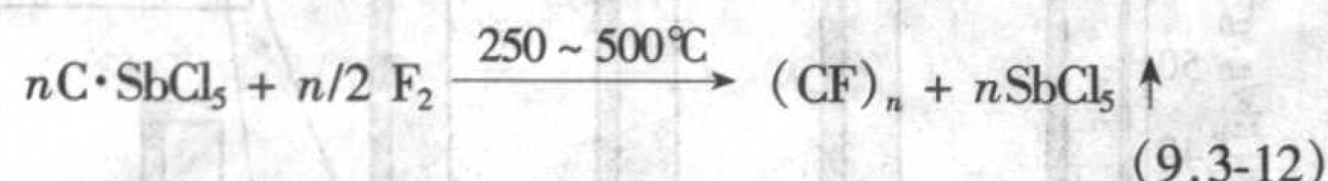


$$\mathrm{C(石墨)}+F_2 \begin{cases} \xrightarrow{350\sim400℃} (C_2F)_n \\ \xrightarrow{400\sim600℃} (C_2F)_n+(CF)_n \\ \xrightarrow{600℃左右} (CF)_n \end{cases} \tag{9.3-10}$$



$$\text{C（炭黑）} + F_2 \xrightarrow{300\sim450℃} (CF)_n \qquad (9.3\text{-}11)$$

氟化石墨可由炭、石墨直接与氟气在一定温度下反应生成。也可以通过 $SbCl_5$ 等石墨层间化合物与氟反应直接合成。



$$nC\cdot SbCl_5 + n/2\ F_2 \xrightarrow{250\sim500℃} (CF)_n + nSbCl_5\uparrow \qquad (9.3\text{-}12)$$

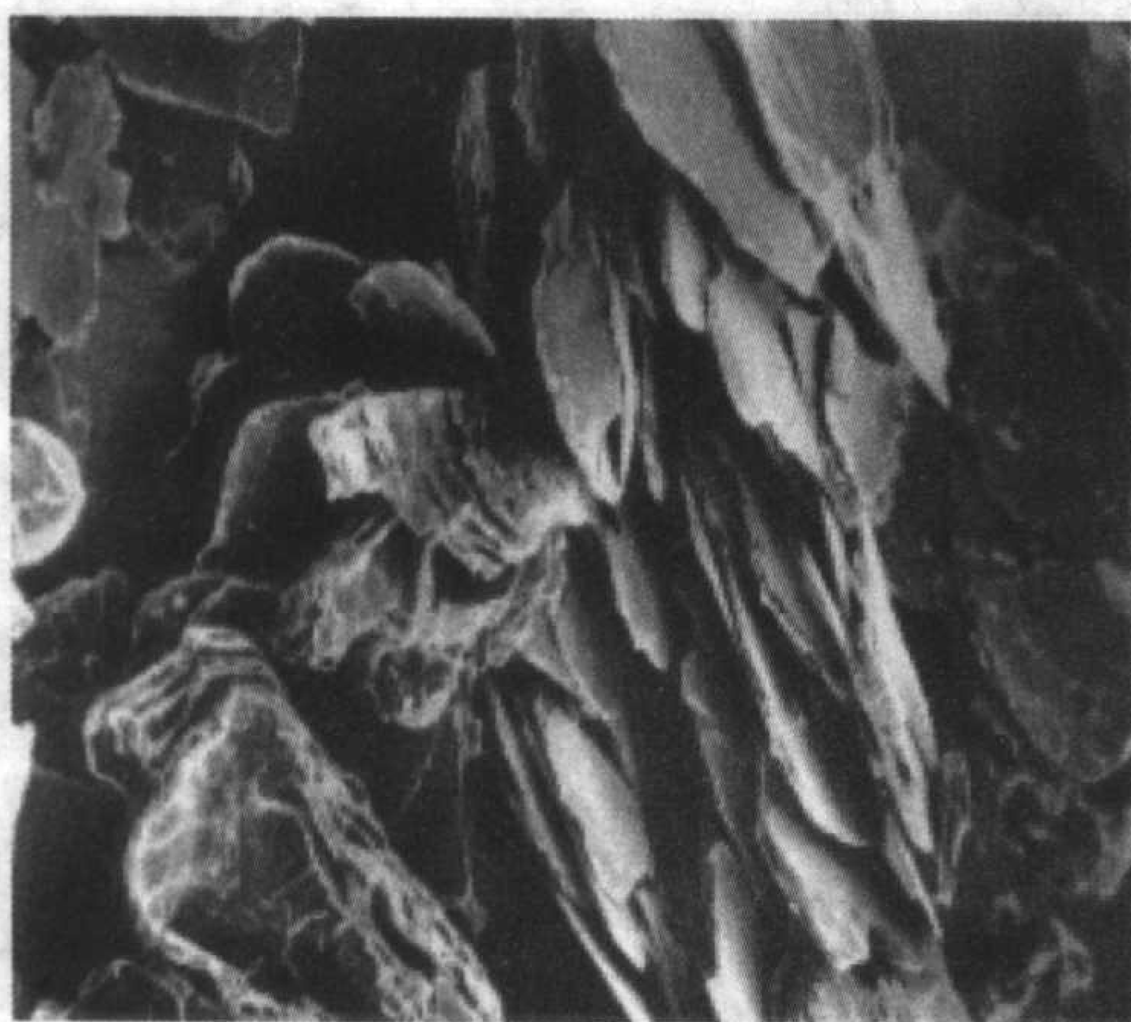
由于氟化石墨的合成使用剧毒的氟气，必须在镍或Monel合金制成的反应器中进行，同时密封及环保的要求很高，所以产业化生产的投资较大。氟化石墨在20世纪70年代开始商业化生产，日本是主要生产国，美、俄等国也有一定批量。氟化石墨 $(CF)_n$ 密度为2.96 g/cm^3，$(C_2F)_n$ 为3.03 g/cm^3，它们的表面自由能小于18 mJ/m^2，比四氟乙烯还低。氟化石墨无毒，高温分解也不产生有毒成分。氟化石墨主要用作润滑剂、防水抗油材料以及锂电池的正极材料。

5.3 柔性石墨和膨胀石墨

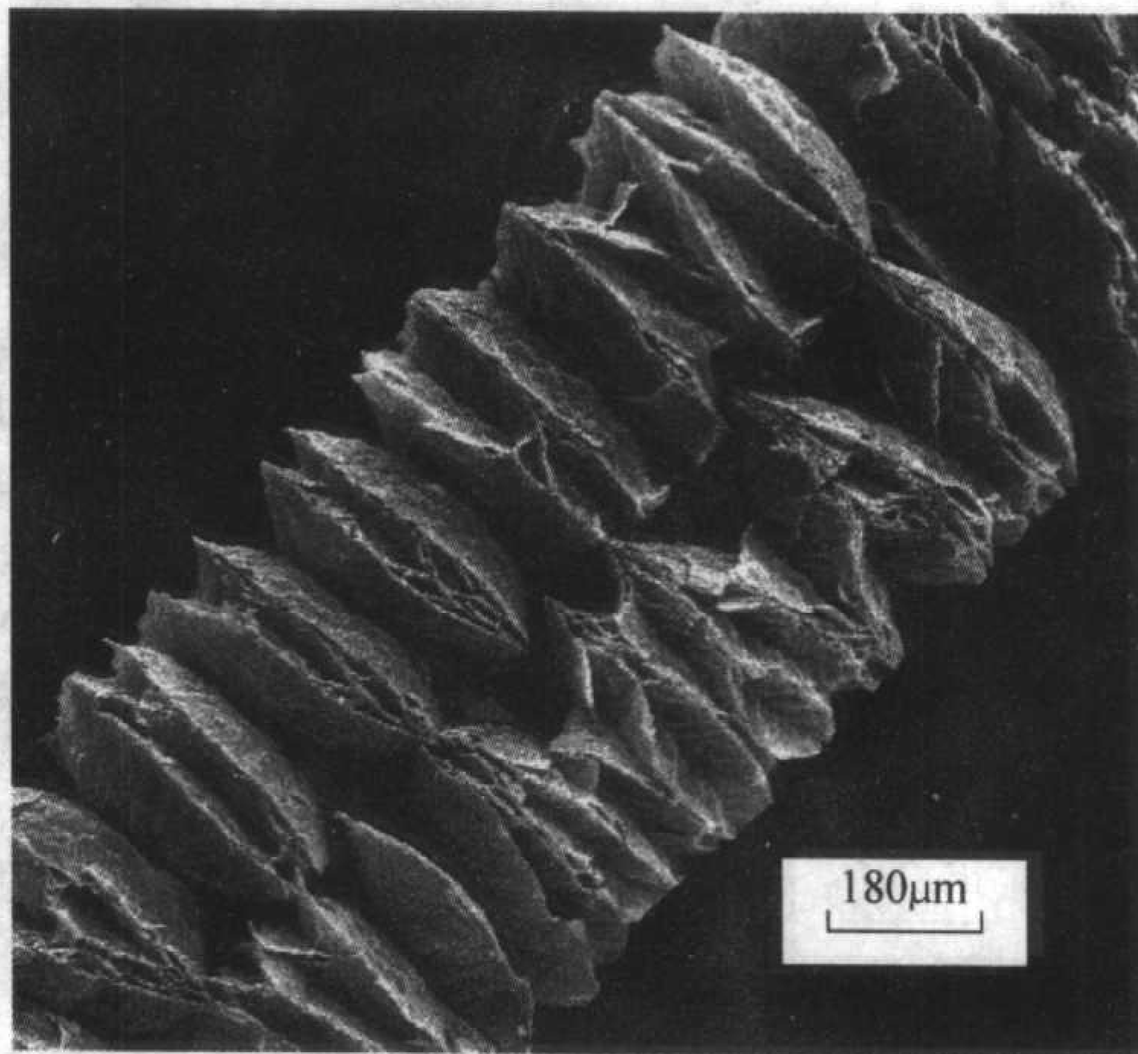
天然石墨具有许多优异的理化特性，但其粉末形态限制了它的使用范围。美国在20世纪60年代发明了以石墨层间化合物为中间过程，将天然鳞片石墨加工成石墨板带等型材的方法，并形成了一个新的柔性石墨产业。

柔性石墨通常的生产工艺：采用碳含量≥95%的80目（粒径180 μm）或更粗的天然鳞片石墨为原料，用化学法或电化学法进行硫酸的插层反应，得到 H_2SO_4-GICs，而后用水充分漂洗（脱插）后烘干，得到残余石墨层间化合物，称为可膨胀石墨或酸化石墨。以可膨胀石墨为原料，经高温快速加热，石墨层间残留的插层物（H_2SO_4）迅速气化，使石墨颗粒沿结晶的 c 轴方向发生几十倍至几百倍的膨胀，形成蠕虫状的多孔结构的膨胀石墨，也称为蠕虫石墨。膨胀石墨在模压或轧制的压力作用下，颗粒间相互啮合，成形为板带等型材，即柔性石墨。图9.3-22为可膨胀石墨与膨胀石墨的显微照片，图9.3-22b中的蠕虫石墨由图9.3-22a中可膨胀石墨的一个片状颗粒膨胀而成。

柔性石墨是多孔结构的石墨蠕虫在压力下自啮合成形，通常柔性石墨板带材密度为0.9～1.1 g/cm^3，压制成密封环后密度也只有1.5～1.7 g/cm^3，与石墨的理论密度2.26 g/cm^{3}有很大差距。柔性石墨的微观结构包含有大量的密闭孔，可以认为是气固两相结构。柔性石墨有很好的不透性，密闭气孔保证了在受压时的可压缩性及回弹性，通常柔性石墨板带材的压缩率大于40%，回弹性大于15%，应力松弛小于5%。因此柔性石墨具有良好的密封性能，优于传统的石棉密封材料，是目前最优秀的密封材料之一。



(a) 可膨胀石墨



(b) 膨胀石墨

图9.3-22 可膨胀石墨与膨胀石墨的SEM图像（50×）

柔性石墨是石墨蠕虫啮合成形，没有键合力的作用，所以强度小，通常板带材的抗拉强度为3～5 MPa。原料粒度大，膨胀容积大，强度较高，提高密度，强度升高。许多情况下柔性石墨通过复合增强后使用，如国外大量用作内燃机汽缸垫，就是由两层柔性石墨夹一层薄钢板的复合材料制备的。柔性石墨编织密封填料（盘根）也是由复合增强纤维制成的。在柔性石墨中加入 B_2O_3 等添加剂可使柔性石墨强度提高一倍。

柔性石墨具有明显的择优取向（图9.3-23），压制密度越大，取向越明显，各向异性越显著。密度为1.1 g/cm^3 的板材，沿长度或宽度方向的热导率为140 W/（m·K），沿厚度方向为5 W/（m·K），电导率分别为 $8\times10^{-6}\,\Omega\cdot m$ 和 $15\times10^{-6}\,\Omega\cdot m$，线胀系数分别为 $-0.3\times10^{-6}\ K^{-1}$ 和 $20\times10^{-6}\ K^{-1}$。

以 H_2SO_4 插层制备的柔性石墨一般残余硫量在 $1\,000\times10^{-6}$ 左右，氯、氟残余量在 50×10^{-6} 左右。由于石墨与绝大多数金属配伍在电解质中都处于阴极，硫、氯等有害杂质的存在将使配偶密封金属发生电化学阳极腐蚀，这在核能等高安全要求条件下是不允许的。可以采用柔性石墨中添加钼酸盐等缓蚀剂和采用非硫酸插层剂得到低硫甚至无硫柔性石墨等方法解决。

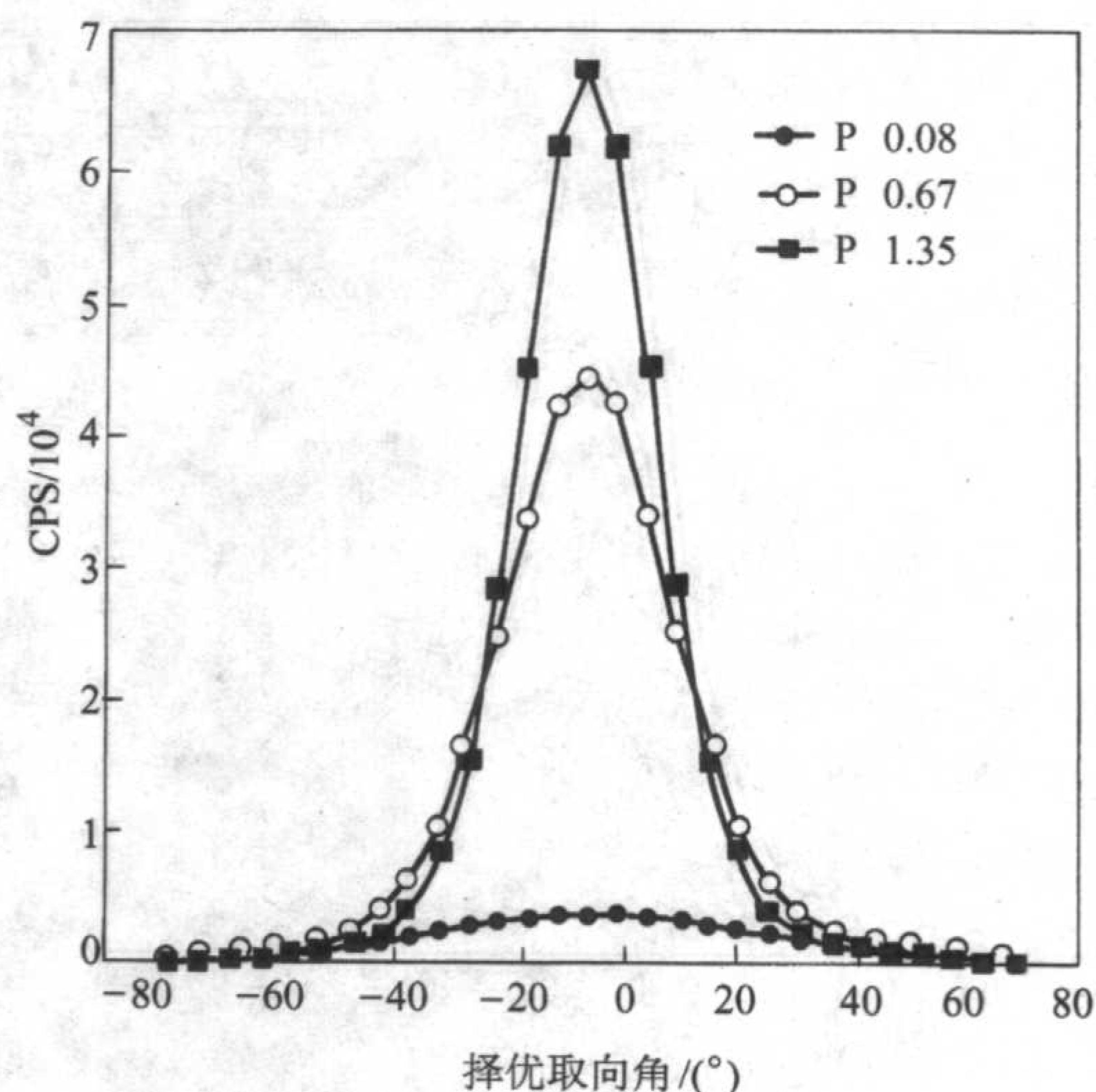


图9.3-23 （002）面与柔性石墨板面的取向

由于柔性石墨是由膨胀石墨压轧得到的，所以过去的文献或词典将两者作为同一材料而混淆。近年来的研究发现，膨胀石墨是一种以微米级大孔为主的多孔材料，其非极化表面使其具有亲油憎水性，对油类等液体具有超大吸附量（图9.3-24）。因此膨胀石墨有望成为处理油污的环保材料。研究表明，膨胀石墨制成医用敷料比医用纱布有更好的引流性能，对烧伤等大面积创伤有很好的疗效。

柔性石墨及膨胀石墨是为数不多的以天然石墨为原料的深加工新材料，其应用途径正在扩展，例如用柔性石墨代替人造石墨制造质子交换膜燃料电池的双极板将大幅度降低成本，用于双极板的柔性石墨的用量可能超过密封材料的用量。

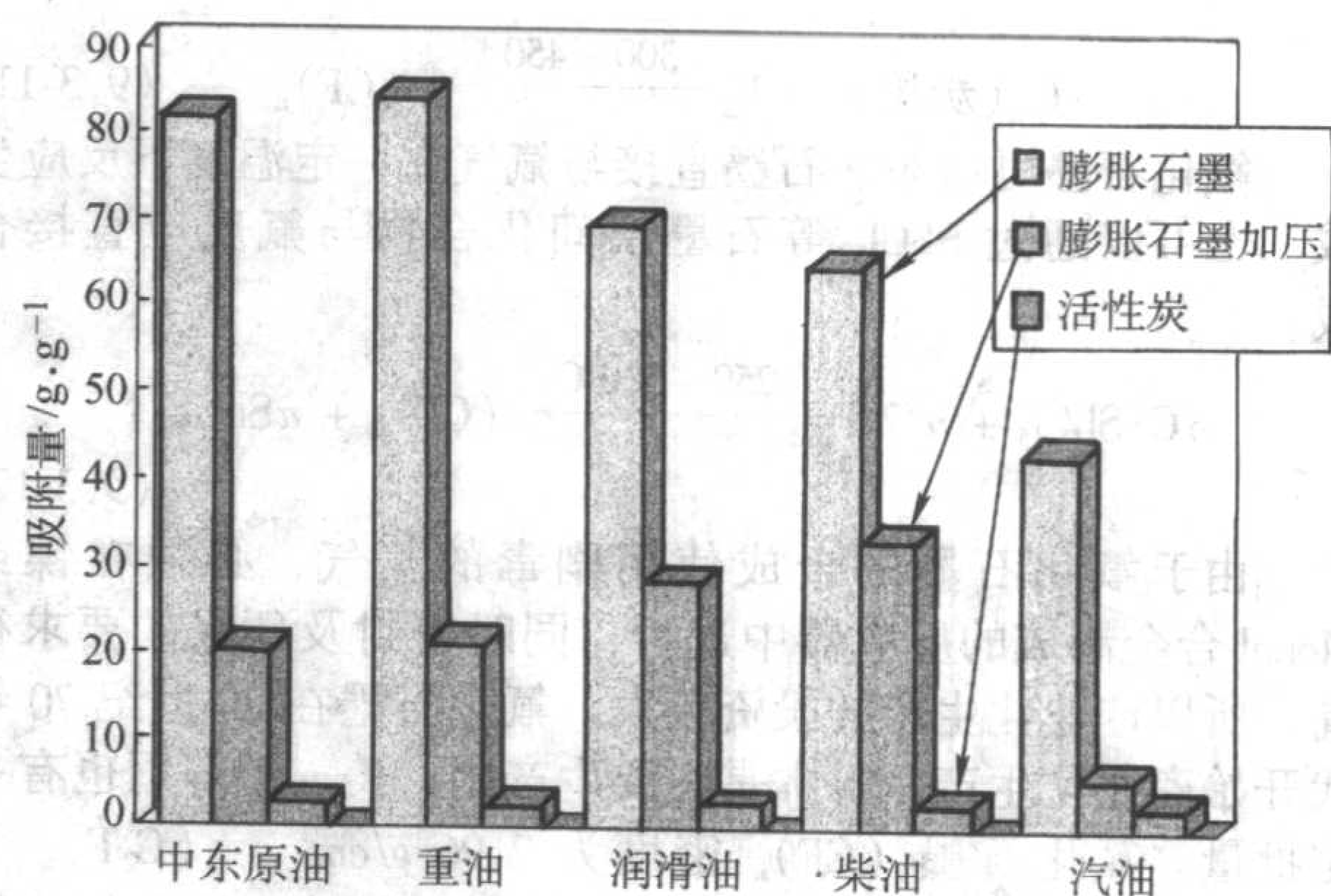


图 9.3-24　膨胀石墨对油类的吸附

编写：沈万慈（清华大学）

第 4 章 工程应用的碳、石墨材料

1 冶金用碳、石墨材料

冶金产业是碳石墨材料的最大用户，主要用于石墨电极、阳极、炭块、模具等。

1.1 石墨电极

石墨电极是耐高温导电材料，是电弧炉冶金的主要消耗材料，用于电炉炼钢、铁合金、有色金属冶金及电石、碳化硅、黄磷等的制造。主要用于电炉炼钢，表 9.4-1 列出石墨电极不同用途的消耗量。

表 9.4-1 石墨电极的主要用途

用途	占石墨电极总消耗量的比例/%
电炉炼钢	60
铸造	22.3
有色冶炼	6.1
SiC、CaC_2 等	4.1
黄磷	4.4
铁合金	3.1

石墨电极在使用时，通常是用锥形接头以螺纹连接柱状本体（图 9.4-1）。电弧炉炼钢时，炉内温度超过 1 500℃，弧端温度在 3 500℃以上。因此电极不但应具有良好的导电性，还要求高温不熔融变形、抗热振、抗剥落，石墨是唯一能满足这些要求的材料。

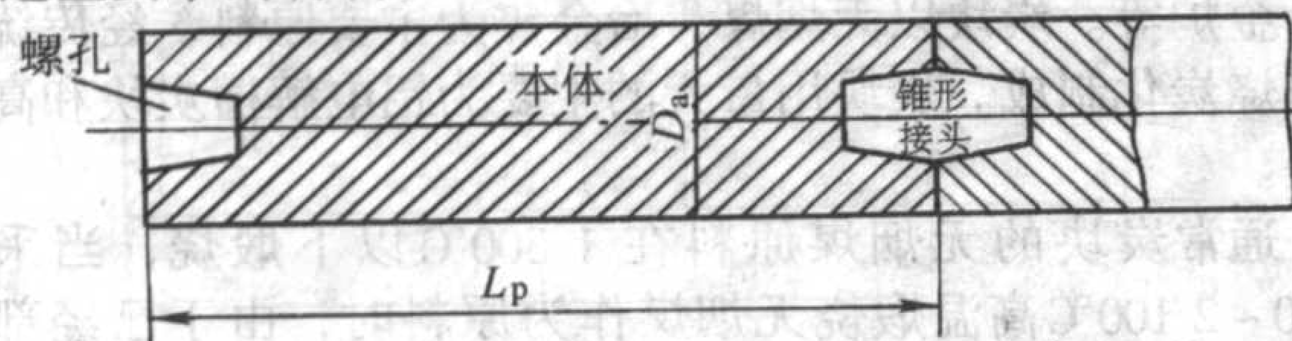


图 9.4-1 石墨电极结构

由于电炉冶炼可以生产各种钢，工艺控制严格，质量好，并且由于技术进步，生产成本不断下降，所以在粗钢总量上，电炉钢的比例不断上升，发达国家已达 30%～40%。主要发展高功率及超高功率炼钢技术，炉型大型化，冶炼时间缩短，电极的电流密度从普通电极的 10 A/cm² 升到超高功率的 25～30 A/cm²。吨钢电极的消耗量，交流电弧炉降到 2.2 kg/t以下，直流电弧炉在 1.5 kg/t 以下。美国、日本等发达国家普通电极主要用于铸钢，不再用于炼钢。在中国目前电炉炼钢还有相当大比例没有采用高功率或超高功率炼钢技术，但采用新技术的进展越来越快。表 9.4-2 为吉林炭素有限公司的普通电极（RP）、高功率电极（HP）及超高功率电极（UHP）的技术指标。图 9.4-2 为超高功率电极的电流密度与直径的关系，图 9.4-3 则比较了普通电极、高功率电极及超高功率电极的工作电流。

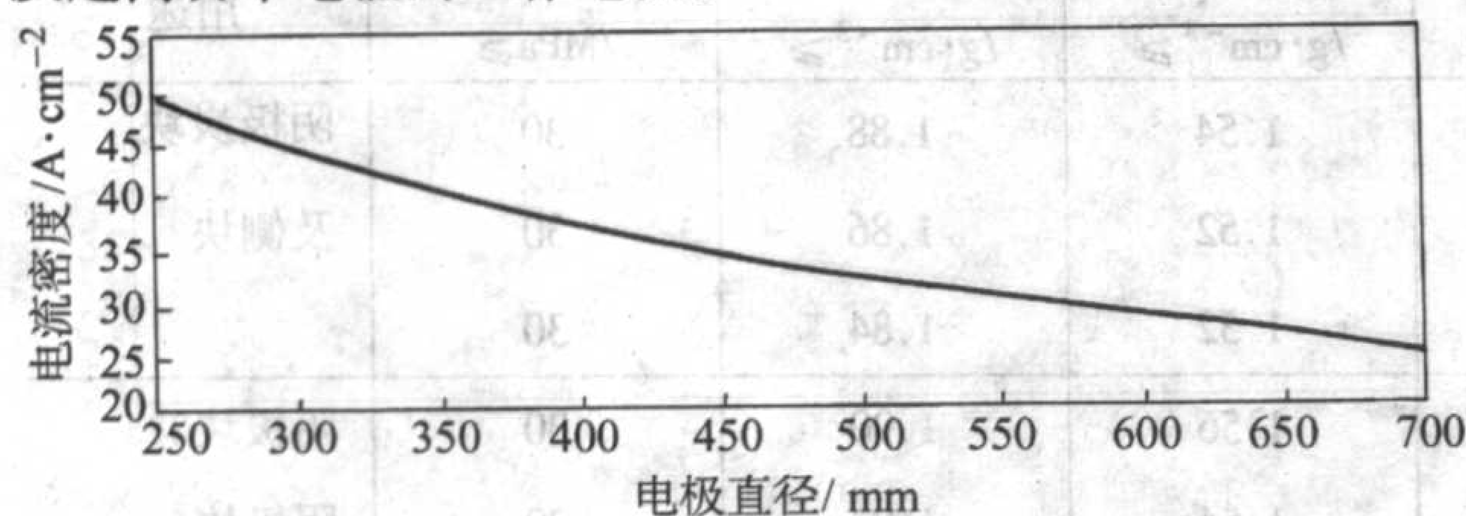


图 9.4-2 UHP 允许使用的电流密度

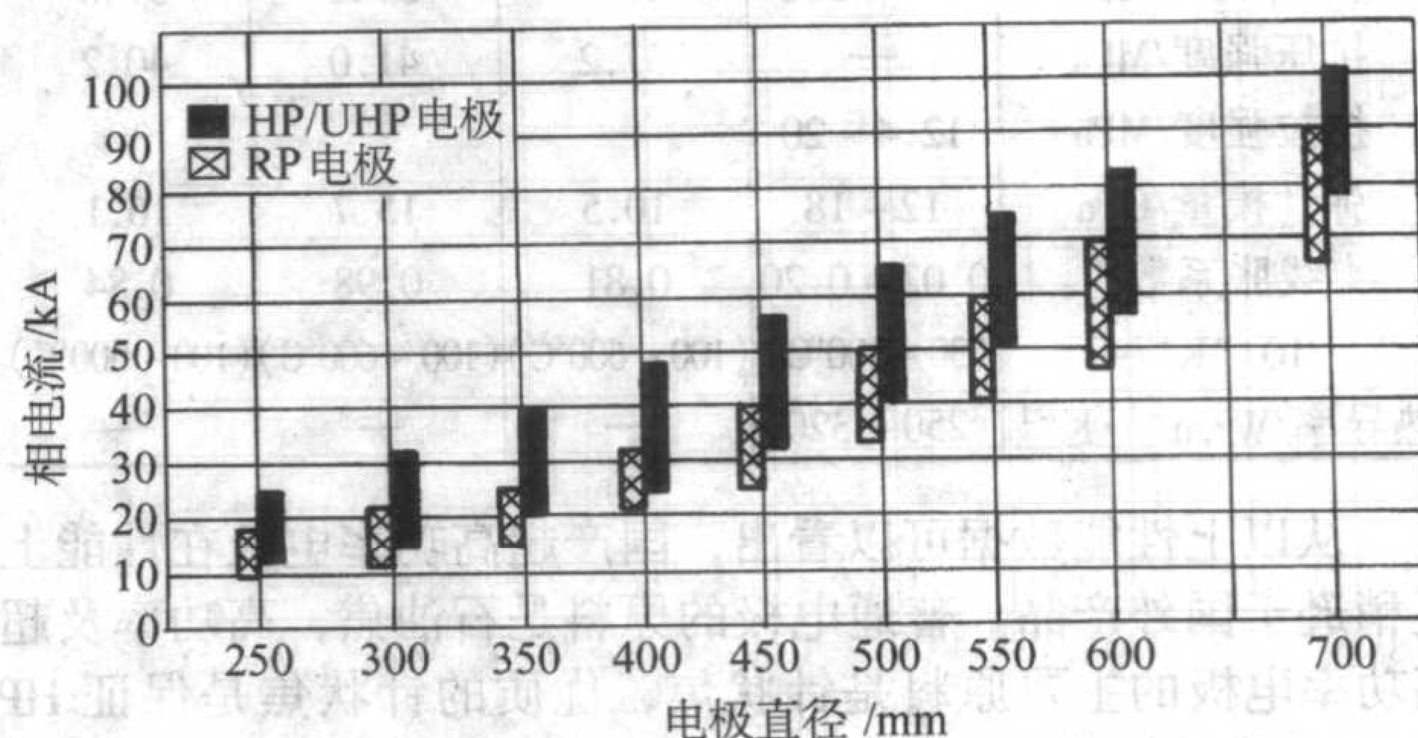


图 9.4-3 RP、HP 及 UHP 的允许相电流

表 9.4-2 吉炭产 RP、HP 和 UHP 技术指标

指标		RP φ75～250 mm	HP φ300～500 mm	HP 新品级（SHP）φ300～500 mm	UHP φ350～500 mm	UHP φ550～600 mm
电阻率 /10⁻⁶Ω·m≤	电极	8.5	7.0	6.5	6.5	6.5
	接头	8.5	6.5	5.5	5.5	5.0
抗弯强度 /MPa≥	电极	9.8	9.8	10.0	10.0	10.0
	接头	12.7	14.0	15.0	15.0	20.0
弹性模量 /GPa≤	电极	9.3	12.0	14.0	14.0	14.0
	接头	13.7	14.0	15.0	15.0	22.0
体积密度 /g·cm⁻³≥	电极	1.58	1.62	1.62	1.65	1.66
	接头	1.63	1.70	1.70	1.70	1.72
线胀系数（100～600℃）/10⁻⁶K⁻¹≤	电极	2.9	2.2	2.2	1.4	1.4
	接头	2.9	2.2	1.6	1.4	1.2
灰分 /%≤		0.5	0.3	0.3	0.3	0.3

在高功率、超高功率电极出现之前，由于炼钢电炉的大型化，普通电极曾经做得很大，最大做到直径 45 in（1 143 mm）重达 4.195 t 的电极，显然在冶炼设备的设计、构造及工艺操作上都十分不便。现在超高功率电极通常为 φ600 mm，可以在 90～200 t 不同炉型上使用，少量为 φ550 mm及 φ700 mm，精炼炉则通常使用 φ350 mm、φ400 mm 的 UHP，高功率电极一般为 φ350～500 mm 的规格，国外普通电极 φ350 mm 主要用于铸造。国外一些超高功率电极性能值列于表 9.4-3 中。电极接头由于截面较小，在恶劣工作环境下要保证电极连接牢固，不剥落，在性能的要求上更高一些，表 9.4-4 列出美、日的一些接头的性能数值。

表 9.4-3 国外超高功率电极（φ500～600 mm）的性能

性能	美国 UCAR 公司	SGL 集团	日本炭素
体积密度/g·cm⁻³	1.67～1.73	1.66～1.73	1.63～1.75
孔隙率/%	20～24	17～21	20～27
电阻率/10⁻⁶Ω·m	4.5～5.5	4.8～5.6	4.5～6.5
抗拉强度/MPa	—	—	—
抗弯强度/MPa	6.9～12.4	9～14	8.8～14.7
弹性模量/GPa	7.0～9.5	—	8.3～12.3
线胀系数/10⁻⁶K⁻¹	0.2～0.6（30～100℃）	0.4～0.9	1.2～1.7（100～500℃）
热导率/W·(m·K)⁻¹	210～290	180～230	—
灰分/%	—	—	≤0.2

表 9.4-4 国外超高功率电极接头性能

性能	美国 UCAR	(日) 昭和电工	(日) 东洋炭素	(日) 东洋炭素
体积密度/g·cm⁻³	1.73~1.86	1.835	1.832	1.815
电阻率/10⁻⁶Ω·m	3.4~5.0	4.34	5.41	5.40
抗压强度/MPa	—	37.2	41.0	40.2
抗拉强度/MPa	12.4~20	—	—	—
弹性模量/GPa	12~18	10.5	15.7	16.1
线胀系数 /10⁻⁶K⁻¹	0.02~0.20 (30~100℃)	0.81 (100~600℃)	0.98 (100~600℃)	0.84 (100~600℃)
热导率/W·m⁻¹·K⁻¹	250~320	—	—	—

从以上性能数据可以看出，国产超高功率电极在性能上还稍逊于国外产品。普通电极的原料是石油焦，高功率及超高功率电极的主要原料是针状焦，优质的针状焦是保证 HP 及 UHP 质量的重要因素。

生产铁合金、CaC_2、多晶硅、黄磷等使用普通石墨电极或炭电极。

石墨电极的尺寸规格各国大同小异。小尺寸如ϕ75 mm，长度 ϕ1 000~1 500 mm，用于 CaC_2 生产等。大的如 ϕ600 mm×2 100 mm，ϕ600 mm×2 400 mm，ϕ600 mm×2 700 mm。主要用于炼钢。

1.2 阳极

碳石墨阳极主要用于熔融盐的电化学冶金，如镁、铝、钠、稀土金属电化学冶金时电解熔盐的阳极。碳石墨阳极分碳质阳极和石墨阳极，电解铝用碳质阳极，Hg、Na、稀土等多用石墨电极。

电解铝以氯化铝熔于冰晶石中作电解质，阳极和阴极都是碳质材料。氯化铝电解时，熔融铝沉积于阴极，氧气从阳极析出，在 900℃以上的高温与炭阳极反应，所以电解铝的阳极消耗很大，大约每生产 1 t 铝，需消耗 500 kg 的阳极。铝电解槽示意见图 9.4-4。

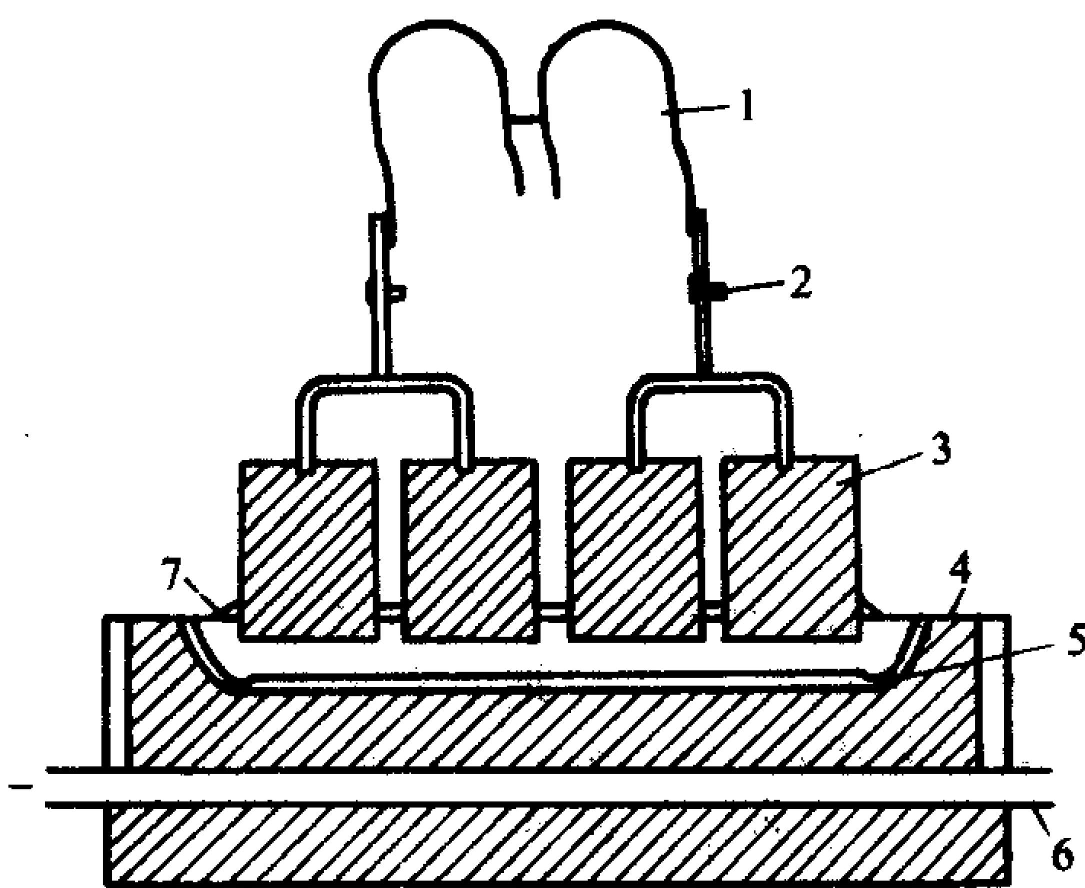


图 9.4-4 铝电解槽示意图
1—导线；2—高度调节装置；3—炭阳极；4—炭阴极块；5—熔融铝；6—阴极集电棒；7—槽面电介质壳

由于电极消耗量很大，过去多使用自焙电极，即混捏后糊料成形块不经焙烧炭化直接作为阳极使用，靠电解槽热量自行焙烧，因污染太大，自焙阳极已经被淘汰，采用预焙阳极。炭阳极性能见表 9.4-5。大型铝厂一般自行生产炭阳极及炭阴极块，挤压或振动成形。300 kA 电解槽有 40 块 620 mm×650 mm×450 mm 的阳极，阳极电流密度小于 1 A/cm²，所以使用碳质阳极。

电解镁是金属镁生产的主要方法之一。以 $MgCl_2$、NaCl、KCl、$CaCl_2$ 的混合融体为电解质，电解 $MgCl_2$ 得到金属镁。阳极为石墨，阴极为锰钢。石墨阳极性能如表 9.4-6 所示。在石墨阳极表面涂覆 TiB_2 可以提高阳极的抗氧化性能及对金属的浸润性，延长使用寿命。

表 9.4-5 炭阳极性能标准

牌号	灰分 /%≤	电阻率 /10⁻⁶Ω·m≤	抗压强度 /MPa≥	真密度 /g·cm⁻³≥	体积密度 /g·cm⁻³≥
TY-1	0.5	55	29	2.0	1.5
TY-2	1.0	60	29	2.0	1.5

表 9.4-6 电解镁用石墨阳极
(200~250 mm×800~1 200 mm×2 300~2 500mm)

体积密度/g·cm⁻³	电阻率/10⁻⁶Ω·m	抗弯强度/MPa	灰分/%
1.70	5.5	19.6	0.1

电解钠及电解稀土金属使用的阳极为石墨阳极，与炼钢用的石墨电极类似。

1.3 炭块及炭糊

炭块主要用于冶金炉的结构材料，如铝电解槽、高炉、铁合金炉等。炭块以无烟煤、冶金焦为主要原料，经传统工艺焙烧炭化制成。炭块用量大的主要为铝电解槽炭块和高炉炭块。

通常炭块的无烟煤原料在 1 300℃以下煅烧，当采用 1 800~2 100℃高温煅烧无烟煤作为原料时，由于已经部分石墨化，因而抗熔融金属及渣的浸蚀性大为改善。这种炭块为半石墨质炭块。

1.3.1 铝电解槽炭块

铝电解槽的主体全用炭块砌筑，槽底的底块同时也是阴极，砌筑时与阴极集流钢棒砌筑在一起。阴极炭块通常为 400 mm×400 mm×（550~2 080）mm，砌筑电解槽侧部的砌块通常宽 400 mm，厚度为 115 mm 或 123 mm，高为 355~600 mm。铝电解槽炭块性能见表 9.4-7。

为了提高阴极炭块的导电性及抗浸润性，可以在炭块表面涂 TiB_2 涂料。

1.3.2 高炉炭块

高炉的内衬使用炭块主要是在炉底、炉缸（图 9.4-5）等铁水浸泡的部位。新的高炉更扩大到炉腹、炉身部分。一

表 9.4-7 铝电解槽炭块性能

材质	产地及牌号		灰分 ≤/%	电阻率 /10⁻⁶Ω·m≤	体积密度 /g·cm⁻³≥	真密度 /g·cm⁻³≥	抗压强度 /MPa≥	用途
碳质	国产	TLK-1	8	55	1.54	1.88	30	阴极炭块
		TLK-2	10	60	1.52	1.86	30	及侧块
		TLK-3	12	60	1.52	1.84	30	
半石墨质	国产	BSL-1	7	42	1.56	1.90	30	阴极块
		BSL-2	8	45	1.54	1.87	30	阴极块
		BSL-3	8		1.54	1.90	30	侧块

续表 9.4-7

材质	产地及牌号	灰分 ≤/%	电阻率 /$10^{-6}\Omega\cdot m$≤	体积密度 /($g\cdot cm^{-3}$) ≥	真密度 /($g\cdot cm^{-3}$) ≥	抗压强度 /MPa≥	用途
半石墨质	德 Sigri 浸渍	1	15	1.70	2.15	30	阴极炭块
	法 Savoie	1.3	20	1.78	2.05	48	
	日协和炭素	0.2	13	1.56	2.18	20	
	东洋炭素	1.0	14.5	1.66	2.20	23	
	日本电极	0.5	15	1.61	2.13	30	

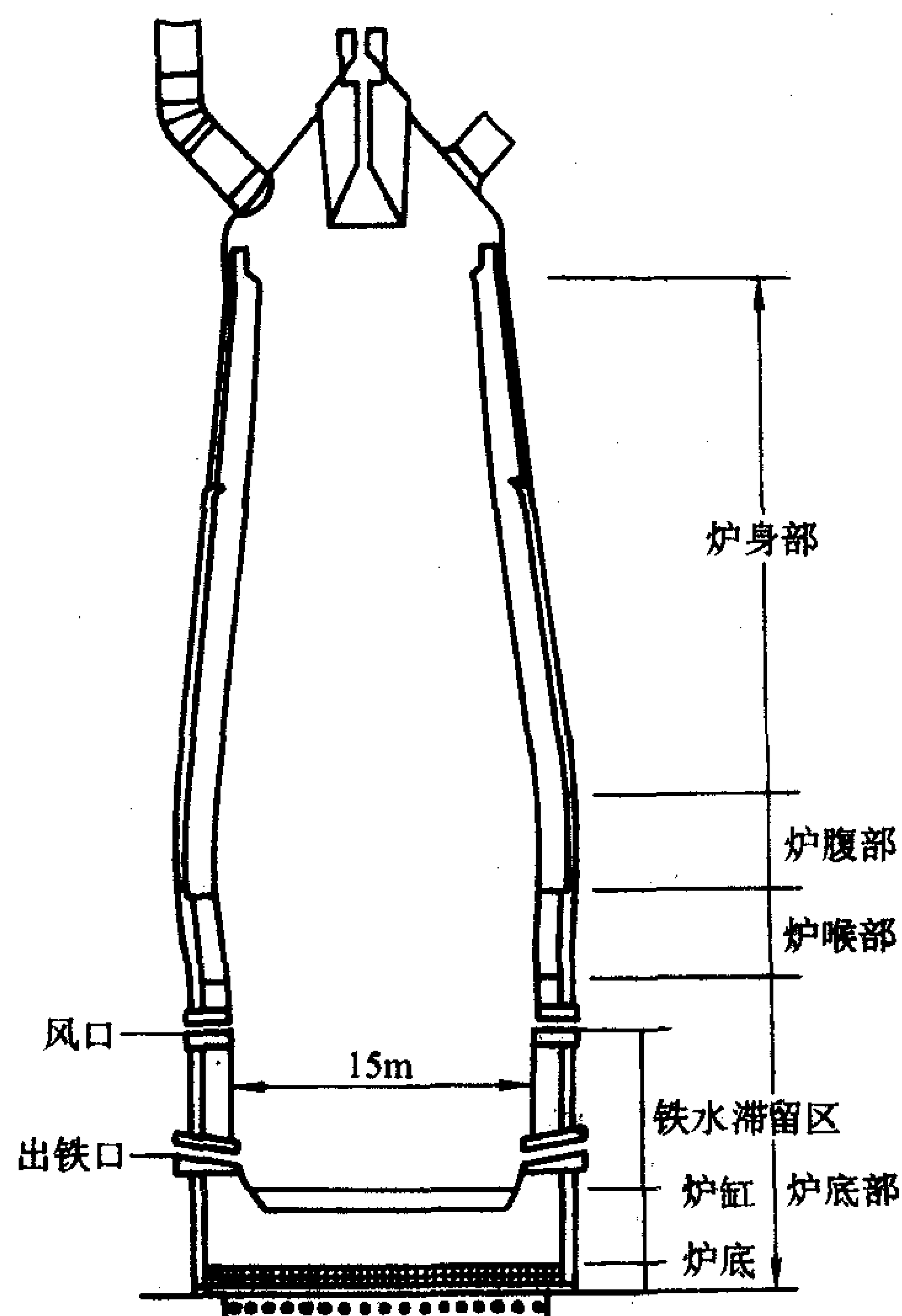


图 9.4-5　高炉内衬示意图（黑色部分为炭块砌筑）

大型高炉炭块用量达到千吨。普通高炉炭块性能见表 9.4-8，其规格为 400 mm×400 mm，长度最大可达 3 300 mm。

表 9.4-8　普通高炉炭块性能指标

灰分 /%	抗压强度 /MPa	孔隙率 /%	体积密度 /$g\cdot cm^{-3}$
8	29.4	23	1.50

炼铁技术的发展，提高了高炉的冶炼强度，炉压的提高、风量加大及铁水温度的提高、流动性的增加都使炭块的浸润加剧。因此新型高炉炭块向导热性高的半石墨质、石墨质发展，提高传热效率，使炭块温度降低以减小铁水和碱金属、渣的浸蚀。同时使炭砖的孔隙小于 1 μm，实验研究表明，孔隙小于 1 mm 时，熔融铁水难以浸蚀到炭块中。降低孔隙尺寸，一般采取添加 Si 的方法，硅化合物的晶须在孔隙中生成，使孔隙细化，表 9.4-9 为日本高炉炭砖的种类及性能。表 9.4-10 为国产新型炭砖与同类型国外炭砖性能的比较。美国 UCAR 公司发展了一种热压砖，用 165℃高软化点沥青为黏结剂，在 1 000℃模压制成，规格为 514 mm×229 mm×114 mm，如表 9.4-11 所示。NMA 为煅烧无烟煤加 9%～9.5%SiO_2，用于炉缸。NMD 为电煅烧无烟煤（半石墨质）加9%～9.5%SiO_2，用于出铁口及炉腹、炉身。NMS 为电煅烧无烟煤加 SiC 及石墨碎，用于炉腹、炉身。

炭块（砖）在电炉、转炉的炉衬，转炉的炉口等部位均有应用，在要求耐酸、耐碱的其他工业炉上也有应用。

表 9.4-9　日本高炉炭砖的种类及性能

符号	A	B	C	D	E	F
材质	无烟煤	无烟煤	无烟煤加石墨	石墨质	石墨质	人造石墨
体积密度 /$g\cdot cm^{-3}$	1.56	1.62	1.71	1.78	1.61	1.62
真密度 /$g\cdot cm^{-3}$	1.93	1.99	2.11	2.24	2.13	2.18
固定碳 /%	96	83	77	76	99	99
平均气孔直径/μm	5	0.3	0.05	0.05	5	3
透气率 /mDarcy	150	4	小于 0.5	小于 0.5	210	250
抗压强度 /MPa	38	44	66	60	29	22
抗弯强度 /MPa	12	13	15	16	10	10
线胀系数 /$10^{-6}K^{-1}$	3.3	3.4	3.5	3.4	3.5	45
热导率 /$W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$	15	13	21	37	37	128
耐碱性 ASTM①	LC	U/LC	U	U	U	U
熔铁浸蚀指数②	100	30	15	12	200	—
适用部位	炉底、浇口、风口	炉底、浇口、风口	炉底、浇口、	炉底、浇口、	炉衬	炉衬

① LC 为有微裂纹，U 为无裂纹。

② 相对量以 A 为 100。

表 9.4-10　新型高炉炭块性能

类型	高导热炭块		半石墨质炭块		微孔炭块	
产地	兰州炭素厂	日本 HC－10	兰州炭素厂	日本 BC－5	兰州炭素厂	法国普基公司 AM102
体积密度 /$g\cdot cm^{-3}$	1.60	1.5	1.51	1.50	1.52	1.56
真密度 /$g\cdot cm^{-3}$	1.98	—	1.90	1.90	1.90	—
孔隙率 /%	20.5	24.5	20	20	20	17.5
透气率 /mDarcy	28	21.6	—	—	48	20
灰分/%	0.5	—	7	8	20	12
抗压强度 /MPa	23	—	32	35	36	37
抗弯强度 /MPa	7	—	8	8	8.5	3.9 (抗拉强度)

续表 9.4-10

类型	高导热炭块		半石墨质炭块		微孔炭块	
热导率/W·(m·K)$^{-1}$	—	—	6（室温）	5（室温）	9（600℃）	11.63
抗碱性	—	—	U/LC	U/LC	U/LC	U/LC
平均孔径/μm	—	—	—	—	1.0	0.4
小于1 μm孔容率/%	—	—	—	—	75	—

表 9.4-11 美国 UCAR 热压炭砖性能平均值

品种	NMA	NMD	NMG	NMS
体积密度/（g/cm³）	1.61	1.82	1.78	1.86
抗压强度/MPa	33	30	29.2	35
灰分/%	12	9	0.6	17
透气率/mDarcy	11	5	4	3
孔隙率/%	18	16	16	16
热导率（20℃）/W·m^{-1}·K^{-1}	17	60	83	60

1.3.3 炭糊

骨料与黏结剂经配料、混捏后即成为炭糊。炭糊制品有两类，一类是用作自焙电极的，另一类是用于在炭块砌筑冶金炉炉体时，在炭块之间的填充料，炉体启用焙烧时炭糊炭化使炉体炭块相互连接成整体。

用于自焙电极的炭糊，在电解铝中已逐渐被预焙阳极所淘汰，主要在铁合金冶炼及电石制备的矿热炉中应用。

用于炉体炭块砌筑的炭糊，主要有铝电解槽的阴极糊以及高炉砌筑中的粗缝糊、细缝糊（用于1～2 mm的缝隙填充）等。

1.4 连续铸造用石墨

连续铸造是冶金行业的新技术，它取代了铸锭初轧的传统工艺，大大提高成材率，节省能源。国内钢水连铸比已达50%以上。连铸技术在有色冶金领域也得到广泛应用。

用于钢的连铸结晶器通常前端为水冷的铜套，后段为石墨的缓冷段，利用石墨良好的高温润滑性能使铸坯均匀缓慢冷却，以保证坯料表面光洁、内部致密、具有良好质量。制造连铸结晶器的石墨质量要求如表 9.4-12 所示。

表 9.4-12 连铸结晶器用石墨性能

体积密度/g·cm^{-3}	抗压强度/MPa	抗弯强度/MPa	弹性模量/GPa	孔隙率/%	电阻率/10^{-6} Ω·m
1.75	65	30	10	17	14

连铸用石墨为细结构石墨，其最大颗粒小于75 mm，一般为40～60 μm。细结构石墨的制备工艺比电极、炭块要复杂得多。其骨料为200目以下的细粉。成形采用冷压或静压工艺，成形的原料为混好的熟料经轧片后粉碎成小于1 mm的压型粉料。其炭化过程一般要经过二次浸渍再焙烧后石墨化，以获得高的密度和强度。

连铸结晶器用石墨热导率一般都在80 W/（m·K）以上。铸铁及有色金属的结晶器有的整体都是石墨材料，其使用寿命列于表 9.4-13。

表 9.4-13 SGL 集团连铸石墨铸铁使用寿命

金属	铸铁	铜	铝青铜	锡青铜	黄铜	镍银	铜镍
寿命/h	8～24	72～120	72～120	72～120	48～120	8～48	8～20

1.5 冶金中的其他应用

冶金工业的绝大多数工艺过程都涉及高温条件，因此几乎每个装备、器件中都有碳、石墨材料制品的应用。应用量较大的还有坩埚、锻铸模具、辊道等。

坩埚中黏土石墨坩埚用量较大，在小批量熔炼钢及铜、铝、锡、铅、锌等非铁金属时作冶炼容器，在机械行业的铸造中也经常使用。黏土石墨坩埚以天然石墨为主要原料，添加耐火黏土等，混匀、成形、烧结制成坩埚。

用石墨坩埚或石墨舟，采用区域熔炼方法可以精炼金属得到高纯材料。区域熔炼用的石墨舟，通常使用高纯的细结构石墨或超细石墨。铜、铝、锌等经过二次区域熔炼，可得到99.999%的纯金属。通常石墨舟为宽20～27 mm的梯形截面，长度一般为500 mm，区域熔炼的行进速度为0.5 cm/h。在提纯半导体锗时，反复进行6次区域熔炼，可得到10个9的高纯锗。提纯硅、锗时，石墨中的硼要严格限制在0.1×10^{-6}以下，灰分也不能超过0.002%。

石墨在金属成形工艺中不仅应用于连铸结晶器，还用于离心铸造及加压铸造的铸型，以及铜合金、锌合金铸件的铸型。在硬质合金及金刚石工具加压烧结成形时也使用石墨模具，石墨还用于锻模、挤压模。用作模具的石墨要求结构致密、表面精细及具有高机械强度，通常采用细结构石墨及超细石墨。

超细石墨的制备工艺与细结构石墨相似，只是原料粒度在20 μm以上，因此结构更致密，表面能达到更精细的水平及具有更高的强度。美国POCO公司将粒度为11～20 μm的石墨称为精细石墨，6～10 μm为超细石墨，1～5 μm为特细石墨，小于1 μm为亚微米石墨。抗弯强度和抗压强度、精细石墨为45 MPa、86 MPa，超细石墨为61 MPa、108 MPa，特细石墨为52～93 MPa、103～147 MPa，亚微米石墨为118 MPa、186 MPa。细结构石墨及超细结构石墨更多用于精细加工的电火花机床电极以及一些高端产品的零部件。超细石墨由于价格昂贵，限制了其使用范围。

在表面质量要求高的一些金属制品的冶金加工过程中为保护表面，也要应用具有良好润滑性能的石墨，例如硅钢板连续热处理炉炉床中的辊道，不锈钢板连续光亮连续退火炉床中的辊道部位都是钢芯外衬石墨套管。这种套管通常使用挤压成形的人造石墨。铝制门窗框条是由熔融态直接挤压成形，框条在滑道上传送时为防止擦伤，使用润滑性能好的石墨作为滑板，一般为以天然石墨为骨料的模压品或以细粉针状焦为骨料的挤压品。

2 电工及电子用碳、石墨材料

本节主要介绍电机电刷和电子产业的半导体制造所需碳材料。

2.1 电刷

电刷是电机与外电路传输电流及交/直流整流换向的滑动接触件。一般电刷结构如图 9.4-6 所示。图中刷体尺寸 t 为切向尺寸，a 为轴向尺寸，$t\times a$ 为电刷与电机的大致接触面积，r 为径向尺寸，为电刷的高或厚度。电刷的尺寸按 $t\times a\times r$ 的顺序来书写。刷体与导线的连接，对单个电刷压制成形时，可将导线直接压制在刷体内，而后在专用烧结炉内烧结。通常是在已制成的刷体上部打孔，通过填塞、扩管、焊接等方式连接。电刷工作时是在电刷架中用弹簧将刷体与电机的整流器压紧。

电刷的分类可按用途分，如汽轮发电机电刷、轧钢机电刷、牵引电机电刷等。按颜色分，为有色电刷及黑色电刷等。国内外通用的是按制造电刷的主要原料及工艺，分类及

编制型号。表9.4-14列出电刷的分类。

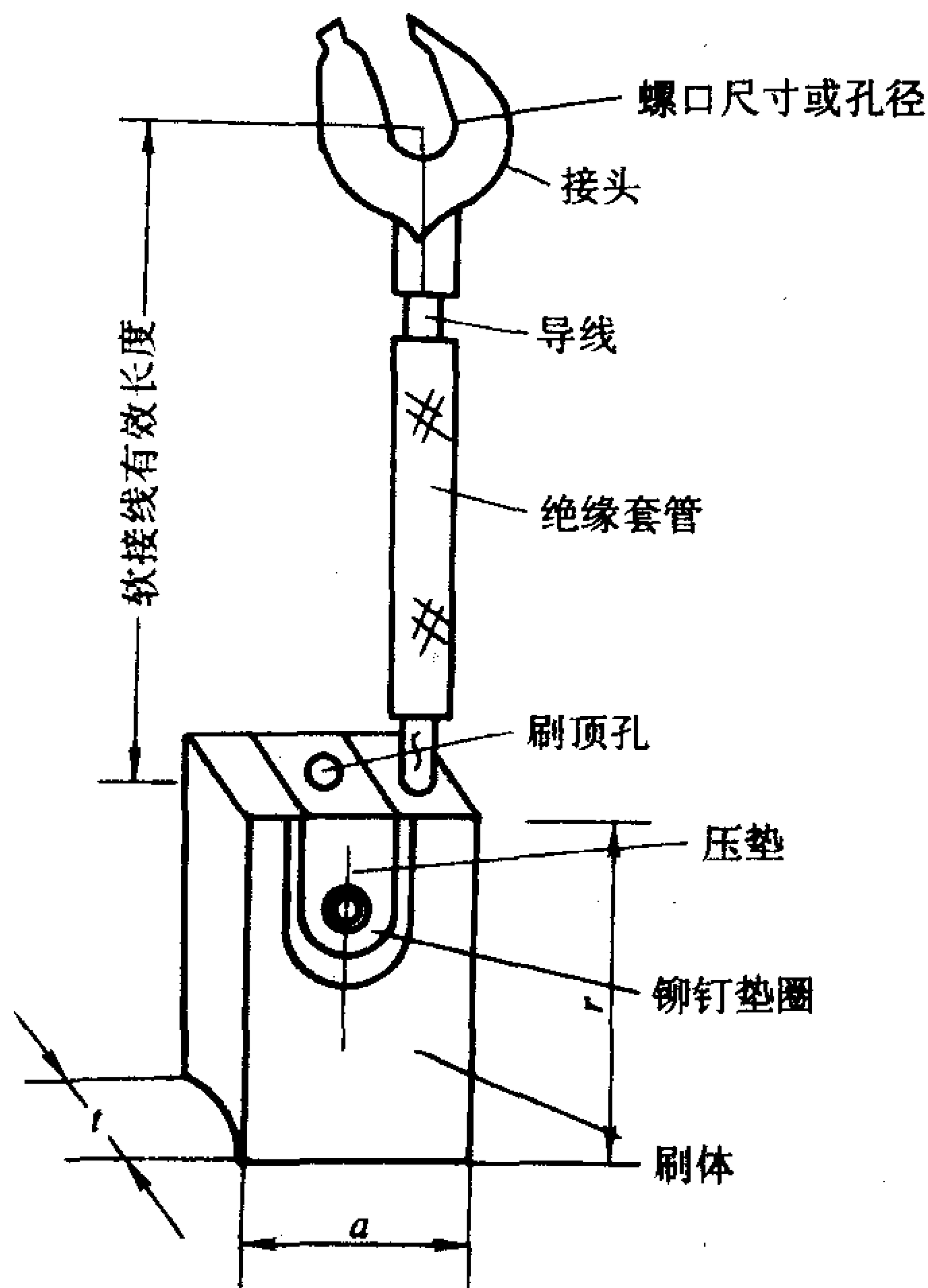


图9.4-6 电刷的组装示意图

表9.4-14 电刷的分类及型号

电刷类别		电刷组别		型号举例
名称	代号	名称	代号	
金属石墨电刷	J	不含黏结剂	1	J101，J102，J151，J164
		含黏结剂	2	J201，J203，J206，J213
		银质电刷	3	J325，J340，J360，J370
碳石墨刷	Ta	中硬质	1	Ta101
		硬质	2	Ta201
石墨刷	S	普通质		S3
		多气孔		S6
		高电阻		S4
电化石墨刷	D	石墨基	1	D104，D172
		焦炭基	2	D202，D214，D215，D252
		炭黑基	3	D308，D309，D374，D379
		木炭基	4	D483

电刷的制造工艺主要分为两类，一类为金属石墨电刷即有色电刷，另一类为其他的黑色电刷。有色电刷是以鳞片石墨粉加金属粉，主要为铜粉、银粉以及铅、铝及氧化铅粉为原料，按电刷技术要求确定金属粉的类型及比例，当金属含量达到80%以上时，可以不加黏结剂，直接混匀压制成形，否则要加入黏结剂。黑色电刷以石油焦、沥青焦、炭黑、木炭及天然石墨为原料，加黏结剂混捏后轧片，粉碎成粉末再成形。以热固性树脂作黏结剂时，热压成形固化后直接使用的电极刷为高电阻电刷。需焙烧炭化的金属石墨刷在专用还原性气氛中焙烧。焙烧后的黑色碳刷根据原料分为碳石墨电刷及石墨刷，石墨刷以天然石墨为主要原料。经高温石墨化处理的电刷称电化石墨刷，即人工石墨刷。由于电刷的尺寸很小，所以工艺中骨料的粒度控制及混合/混捏的均匀度要很好控制。

在电刷型号中，第一个字母为电刷类别，其后第一个数字代表电刷组别，后面的数字为顺序号。经过浸渍的电刷的表示为型号的后面缀以表示浸渍材料的字母，如L代表浸渍磷酸铝。对特种电刷（如航空电刷），在型号前加字母T表示。

电机的型号繁多，各自对电刷的技术要求不同。例如对500 V以上的高压直流电机，运行中换向火花易使电刷及整流子严重磨损，则采用炭黑或木炭基的电化石墨刷，其接触电压较高，可以抑制火花的产生。对200 V以下的低压高速电机，因其电流密度较大，采用石墨基的电化电刷，以具有较低的电阻和摩擦系数。对于汽车上的电机，电压低，从几伏到几十伏，电流密度大，为了减少磨损，一般采用金属石墨刷。家用吸尘器转速较高，为保证电刷与整流子的正常接触，采用追随性良好的树脂结合的石墨刷。表9.4-15列出某些用途的技术条件及电刷类型。

表9.4-15 电刷的一些用途

用途	电刷	最大电流密度/A·cm^{-2}	碳刷压紧力/10^{-3} MPa	转速/r·min^{-1}	最大线速度/m·s^{-1}
中型直流电机	电化石墨刷	12	12～20	—	45
大型直流电机	电化石墨刷	12	12～20	200	50
机车主机	电化石墨刷	12	36～50	5 000	55
机车接地	石墨刷	25	15～25	2 000	25
交流电机	石墨刷	25	15～25	2 000	25
汽车电机	金属石墨刷	20	65～85	3 000	40
电动工具	炭石墨刷	4～7	45～50	20 000	45
家用吸尘器	树脂石墨刷	4～7	45	40 000	50

电力机车受电弓架的滑板及电车的滑块、行车的滑轮与电刷一样也是通过接触集电。机车的滑板在欧洲以碳材料为主，日本以粉末冶金制得的金属材料为主，用作滑板的为碳质材料，其抗弯强度应在24.5 MPa以上，电阻率低于40×10^{-6} Ω·m，具有较好的抗磨损性，滑轮则主要为石墨质材料。

2.2 半导体材料生产用高纯石墨

在电子工业领域，硅是以存储器为核心的半导体产业的主要原料，石英是光通讯技术的核心材料——光导纤维的主要原料。这些原材料的制备和提纯都要求高温及纯净环境等条件，因此加热元件、反应器都要求用高纯石墨制备。例如，通过硅烷气体提纯和制备多晶硅时，要使用直径1 m的高纯石墨反应器。

最典型的是用直拉法（CZ）制备单晶硅的设备，如图9.4-7所示。可见，单晶硅炉除了炉体外壳及少数结构件为金属外，绝大部分构件由碳、石墨材料制成，其中包括大量的高纯石墨结构体、电热件以及炭毡制成的保温件。因此半导体产业是高纯石墨的最大用户。

半导体生产用高纯石墨最大生产国为日本，其灰分含量如下：普通级 $<1\ 000\times10^{-6}$，LS级 $<500\times10^{-6}$，NS级 $<200\times10^{-6}$，S级 $<5\times10^{-6}$。东洋炭素的各向同性石墨，高纯级 $<10\times10^{-6}$，超高纯级 $<2\times10^{-6}$。国内产品还达不到很高纯度，上海炭素厂SMF高纯石墨及各向同性石墨SIFC的灰分 $<100\times10^{-6}$。

对于其他半导体单晶的制备，如GaAs单晶等，设备与单晶硅炉类似，也要用到大量碳、石墨材料。在半导体的外延生长中的工装基盘、舟体等也需要使用高纯石墨或SiC等涂层的高纯石墨。

近年来生产单晶硅逐渐大型化，例如12 in的单晶硅生产，其炉内热区范围在32 in左右，与石英坩埚匹配的石墨坩埚外径达到860 mm，加热器 ϕ1 000 mm，其他配件最大达到ϕ1 500 mm。为了解决制备大尺寸石墨坯料的困难，正发展C/C复合材料的使用，以及在石墨构件表层涂SiC。

2.3 电子器件用碳、石墨材料

大功率发射管的栅极，工作温度在1 000℃以上，要求低的热电子发射、二次电子发射。传统上以钼作栅极材料，需

要表面涂敷 Pt、Zr 等以降低热发射及二次电子发射。20 世纪 60~70 年代发展了热解石墨栅极，国外热解石墨栅极的发射管最大功率达 900 kW。热解石墨栅极比钼栅极的热电子发射低得多（表 9.4-16），能够承受更高的功率密度，因此有利于缩小发射管体积，减轻设备的重量或增大功率。热解石墨栅极的二次电子发射系数低，表面不需涂敷稀贵金属，热机械性能好，热导率高，有利于降低栅极温度，热膨胀系数低，高温强度大，栅极高温工作时不易变形，避免钼栅极易出现的热短路损坏。热解石墨栅极可以有更小的极间距离，使发射管具有更高的工作频率、更高的可靠性及更长寿命。

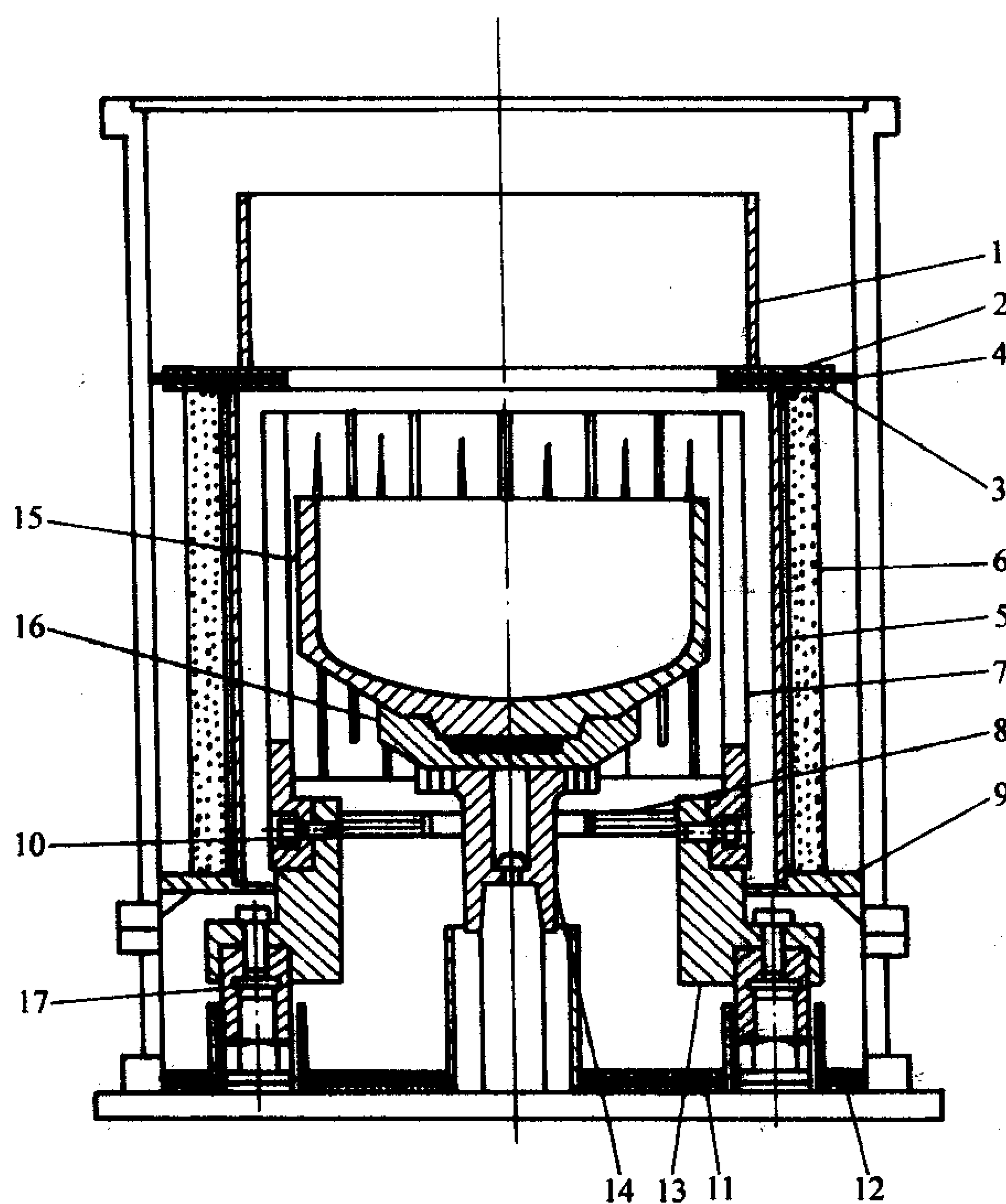


图 9.4-7 CZ 单晶硅炉结构示意图

1—Ar 吹洗高纯石墨套筒；2，3—高纯石墨顶环；4—炭毡隔热体；5—高纯石墨内筒；6—炭毡外筒；7—高纯石墨加热器；8，10—高纯石墨下环；9—高纯石墨支持环；11—炭毡隔热体；12—高纯石墨基板；13—高纯石墨加热器支座；14—高纯石墨基座；15—高纯石墨坩锅；16—高纯石墨坩锅架；17—高纯石墨电极

表 9.4-16 热解石墨栅极和钼栅极在不同栅极功率下的热电子发射电流 I_{gio}

管号	号型	不同栅耗下的栅极热发射电流 I_{gio}/μA			
		75 W	120 W	230 W	400 W
7501	热解石墨栅极 101F	0.1	0.5	1.0	11.5
7502	热解石墨栅极 101Z	0.5	1.0	2.0	2.3
7504	热解石墨栅极 10Z	0.8	1.5	3.5	13.0
75018	热解石墨栅极 101F	0.5	0.8	1.4	10.6
75055	钼喷锆栅极 Z	21.0	40.0	> 230 W 钼栅极电子管易损坏	

在电子仪表设备及计算机、电视机中大量使用的显像管，要使用各种胶体石墨涂料即显像管石墨乳。显像管的构造示意于图 9.4-8 中。

按涂敷的部位不同，显像管石墨乳大致分为 5 类。荧光屏内的黑色基底涂料为黑底石墨乳，管颈内面的为管颈石墨乳，涂于锥体内表面的为锥体石墨乳，涂于锥体外表面的为外涂石墨乳，销钉石墨乳涂于销钉及其周围部位。石墨乳所用石墨主要是天然石墨。

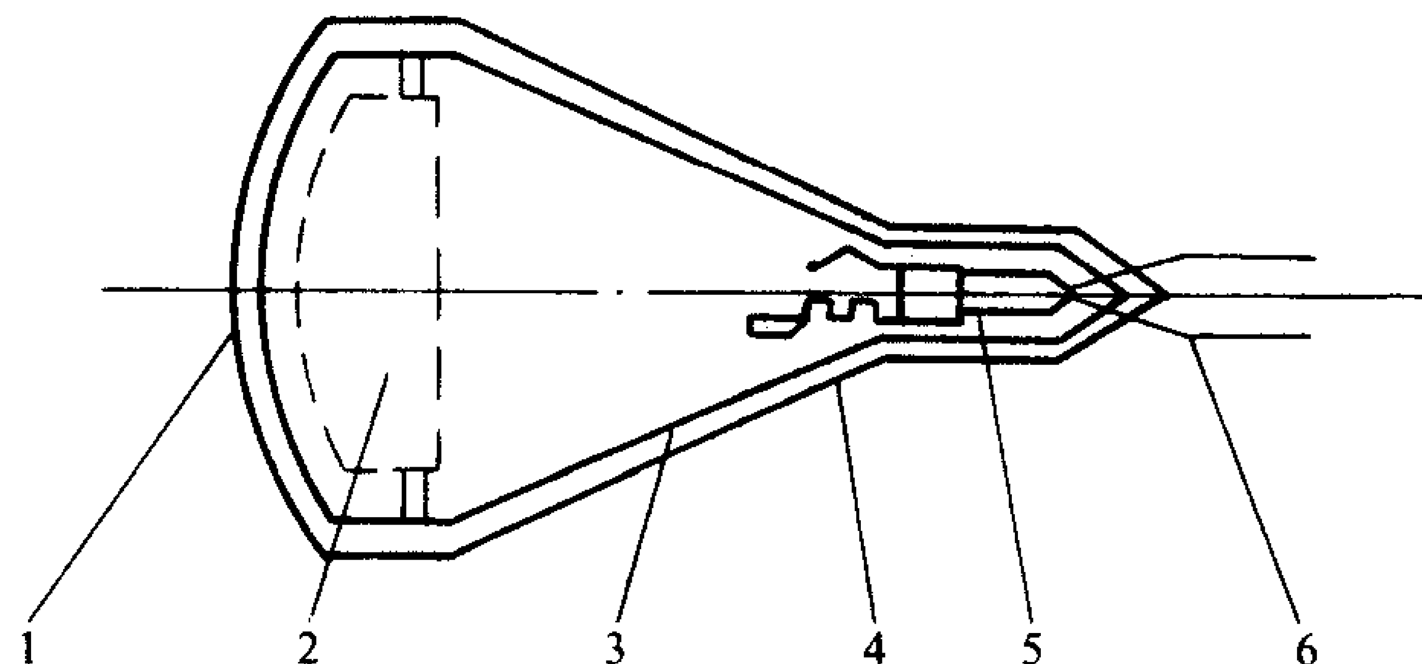


图 9.4-8 显像管构造示意图

1—荧光屏；2—阳极罩；3—锥体；4—管颈；5—电子枪；6—导线

黑底石墨乳是显像管黑底技术的关键材料，带黑底的显像管具有良好的亮度和对比度。黑底石墨乳是用平均粒径为 0.5 μm 以下的石墨微粉在 10% 以下的钾水玻璃溶液中形成的悬浊液。它涂敷在荧光屏内表面的经过处理的感光性 PVA 孔网膜上，干燥成均匀石墨层，而后以双氧水将 PVA 脆化处理，用温水冲洗掉 PVA 上的石墨膜，形成无数均匀的荧光体孔点和黑底石墨膜。为了保证荧光屏的成像质量，对石墨微粉质量要求很高，一般纯度应大于 99%，粒径在 1 μm 以下，平均粒径小于 0.5 μm，其中不大于 0.2 μm 的颗粒不少于 80%。随着对成像质量要求的提高，对石墨微粉的纯度和细度的要求也越高。其他几类石墨乳主要是导电性涂料，其中管颈石墨乳的要求较高，石墨粒度要求在 1~4 μm 范围。黑底石墨乳及管颈石墨乳的一些技术要求见表 9.4-17。

导电性涂层排除感应电荷并起屏蔽作用。因此要求涂膜有良好的导电性及耐磨性，外层涂膜还要求具有耐候性。因此石墨乳中添加有黏结剂及增强剂，黏结剂可以采用硅酸盐如硅酸锂、硅酸钾，增强剂采用水溶性树脂或乳胶，外涂石墨乳还需加入使干燥皮膜具有耐水性的树脂等，与石墨微粉组成水基的高度分散体系。主要根据涂膜导电性的要求，同时考虑润滑性、耐热性、稳定性等，调整石墨乳用石墨粉的粒径。通常电阻率为 0.1~0.01 Ω·m，粒径为 0.5~5 μm；电阻率为 1~0.1 Ω·m，粒径为 10~100 μm；电阻率为 10^2~1 Ω·m，粒径为 200~500 μm。

表 9.4-17 黑底石墨乳、管颈石墨乳的一些技术要求

	黑底石墨乳	管颈石墨乳
石墨粒度/μm	<1，其中粒径不大于 0.2 的≥80%	<5，其中粒径不大于 1 的≥70%
黏度/Pa·s	2.5±0.5	190±20
pH 值	10±0.5	—
固体含量/%	9.5±0.2	31±2
电阻率/Ω·m	—	≤0.45

在电子设备器件中，炭膜还用于电阻。采用不同结构的炭，可在 50×10^{-6}~1.0×10^{-2} Ω·m 范围内用作电阻，可以用于固定或可变电阻，也可用于印刷电路中的印刷电阻基板。炭也用作电容的电极材料。

3 机械及仪器用碳、石墨材料

如第 2 章所述，碳、石墨材料具有诸多优良的理化特性，特别是优良的摩擦学性能使其在机械领域有广泛应用。

3.1 机械装备中的轴承、密封及制动用碳、石墨材料

石墨结构的碳材料其静摩擦系数约为 0.3，在干燥空气状态下动摩擦系数为 0.1~0.2，并且具有自润滑性，以及良好的热性能及化学稳定性。这就使得碳、石墨材料可以在金

属或塑料不宜工作的严酷工作条件下用作机械装备的滑动零部件，包括轴承、密封及刹车等。

应用碳、石墨零部件的机械装备类型主要有：气体压缩机、泵、阀及各种机械密封。具体设备如下：在压缩机特别是需要清洁干燥空气时的不注油压缩机中，活塞或压缩机的活塞环、导向环、活塞杆的密封环，旋转式、摆动式压缩机的叶片；泵阀的滑动轴承，密封环，密封填料；机械密封的静止环；汽轮机、水轮机中的密封件，输送装备的轴承等；热电站、石油化工、化工企业中大量管道接头的密封，内燃机缸体的密封等大量静密封用的垫片等；在制动材料上，车辆、船舶、飞机使用的刹车块、刹车片也越来越多采用碳材料，碳质制动材料摩擦系数小所以刹车时需施加较大压力，但其磨损小、耐高温且摩擦系数与温度无关，所以制动性能稳定，使用寿命长，特别适用于高温高速刹车材料。

用于轴承、制动密封的碳材料，一般应具有较高的强度、良好的耐磨性，用传统工艺制备的耐磨碳、石墨材料通常为细结构碳、石墨材料。通常使用的碳、石墨材料有七种。

1）碳质耐磨材料，即经过煅烧后有石墨化的细结构碳、石墨材料，硬质，在流体润滑时的耐磨损性能好，在大气中的耐热温度约为 300℃（开始氧化温度）。

2）经过石墨化处理，质软，自润滑性好，大气中的耐热温度约为 450℃。

3）树脂浸渍碳、石墨材料，上述碳、石墨材料浸渍不同树脂并固化处理的材料，密度、强度、气密性及耐磨性得到提高，大气中的耐热温度根据树脂种类不同为 170～300℃。

4）浸渍金属碳、石墨材料，浸渍不同金属后，强度、耐压性、耐磨性、气密性、导电性提高，大气中耐热性根据浸渍金属的不同约为 200～450℃。

5）碳复合材料，在一些严酷条件下的摩擦学材料需要使用 C/C 复合材料。例如，航空航天发动机中的一些密封件，需要以超细石墨为基，包覆沉积热解炭制备。一些压缩机或转子发动机的刮片也使用这种 C/C 复合材料。飞机及赛车的刹车片所使用的 C/C 复合材料是以碳纤维编制物为骨架，浸渍树脂炭化及气相沉积热解炭制备。

6）柔性石墨，如第 3 章 5.3 所述，是一种优良的密封材料，广泛应用于发动机汽缸垫片、管道法兰垫片及泵阀的轴密封。柔性石墨密封件基本形式有四种。

① 垫片，通常是与金属薄板或箔的复合材料，以保证垫片的强度。

② 缠绕垫片，由一层不锈钢带、一层柔性石墨带缠绕组成，用于高温高压管道密封。

③ 密封圈或填料环，用于轴密封，通常是用柔性石墨带在专用模具中压制或用膨胀石墨直接压制。

④ 编织填料，用膨胀石墨与纤维复合成绳状，编制成通用盘根，纤维根据使用要求，可以是棉线、高分子纤维、玻璃纤维、碳纤维、金属纤维等。编织填料用于轴密封及其他密封函的填料。

柔性石墨密封件一般使用在密闭较好的环境下，温度可达 600℃。柔性石墨/膨胀石墨还可以与黏结剂、无机矿物复合成注射式填料，用于不规则密封腔的填料以及管道泄漏时带温带压堵漏的临时措施。

7）金刚石、类金刚石薄膜，在一些精密机械或仪器中有滑动接触及抗摩擦的表面采用，例如某些活塞或透镜的表面。金刚石、类金刚石膜具有很低的摩擦系数及很好的耐磨性，例如在软质的纯铝表面形成 DCL 膜后，其摩擦系数约为 0.12。

常用的耐磨碳、石墨材料 1）～4）的性能参数及使用范围见表 9.4-18、表 9.4-19。材料型号中的 M 为耐磨碳材料或机械用碳，其后数字 1 为碳质，2 为石墨质，3 为树脂类（碳、石墨骨料与树脂结合后成形）。后缀的字母代表不同的浸渍物，不同生产厂家的产品采用的字母可能有所不同，如东新电炭厂牌号中的 P 代表浸渍铜合金。

表 9.4-18 哈炭机械密封制造有限公司机械用碳、石墨材料材料性能

类别	型号	抗压强度/MPa ≥	抗弯强度/MPa ≥	抗压模量/GPa	肖氏硬度 ≥	体积密度 /g·cm⁻³ ≥	线胀系数 /10⁻⁶K⁻¹	热导率 /W·(m·K)⁻¹
碳质石墨	M103	100	35	10	62	1.55	4.0	5.0
	M161	80	32	10	50	1.56	4.0	5.0
石墨质（电化石墨）	M202	60	25	7	40	1.60	3.0	108.9
	M203	60	25	7	40	1.65	3.0	108.9
	M205	80	28	7	55	1.60	3.0	108.9
	M216	50	25	7	38	1.60	3.0	108.9
	M224	70	30	7	40	1.70	3.0	108.9
浸渍酚醛树脂	M161F	135	55	12	65	1.80	7.0	4.6
	M201F	85	38	10	45	1.82	6.5	96.3
	M202F	100	45	10	48	1.82	6.5	96.3
	M216F	100	45	10	50	1.82	6.5	96.3
	M205F	140	55	10	70	1.80	6.5	96.3
	M214F	200	70	10	72	1.75	6.5	96.3
	M218F	160	60	10	80	1.80	6.5	96.3
浸渍呋喃树脂	M103K	190	65	12	85	1.75	6.5	4.2
	M161K	140	56	10	65	1.80	6.0	83.7
	M202K	102	45	10	50	1.83	6.0	83.7
	M203K	105	49	10	51	1.85	6.0	83.7
	M205K	152	55	10	76	1.80	6.0	83.7
	M214K	210	72	10	75	1.78	6.0	83.7
	M218K	170	62	10	85	1.80	6.0	83.7
浸渍环氧树脂	M103H	185	66	12	82	1.75	4.8	4.6
	M161H	140	56	12	65	1.80	4.8	4.6
	M203H	100	50	10	50	1.85	4.5	88.0
	M205H	145	55	10	76	1.82	4.5	88.0
浸渍巴氏合金	M103B	225	75	14	75	2.40	5.5	10.5
	M201B	80	35	11	40	2.50	5.0	104.7
	M202B	90	40	11	45	2.50	5.0	104.7
	M203B	100	45	11	45	2.50	5.0	104.7
	M205B	160	60	11	65	2.50	5.0	104.7
浸渍铝合金	M202A	150	52	11	55	2.10	5.0	104.7
	M205A	260	85	11	75	2.00	5.0	104.7
浸渍铜合金	M202C	120	50	10	56	2.60	7.0	110.0
	M205C	170	56	10	70	2.50	7.0	110.0
	M218C	185	65	10	85	2.50	7.0	110.0
浸渍锑合金	M103D	230	75	20	80	2.20	5.5	21.0
	M203D	102	40	10	50	2.30	5.0	105.0
	M205D	170	60	10	70	2.20	5.0	105.0
浸渍无机盐	M224W	90	35	—	50	1.86	—	—
	M205W	115	32	—	62	1.85	—	—
树脂炭	M301	—	55	12	50	1.75	20.0	6.7
	M369	80	—	12	30	1.80	20.0	6.7

可以根据摩擦副的工作条件选用适当的碳、石墨材料。摩擦副工作时，由于摩擦石墨微晶会从碳材料转移到摩擦面上，形成石墨薄膜。在磨合之后，薄膜达到稳定厚度并具有恒定磨损速率及摩擦系数。不同碳材料有不同合适配伍的金属材料，例如碳质和石墨质材料与铬干摩擦时能形成良好摩

擦磨损工作状态，而与铜、铝及其合金则不理想，如图 9.4-9 所示。碳质材料对铸铁耐磨性好，对钢却很差，而石墨质材料则相反。不过碳、石墨与金属的摩擦副，一般受磨损的是碳、石墨材料。

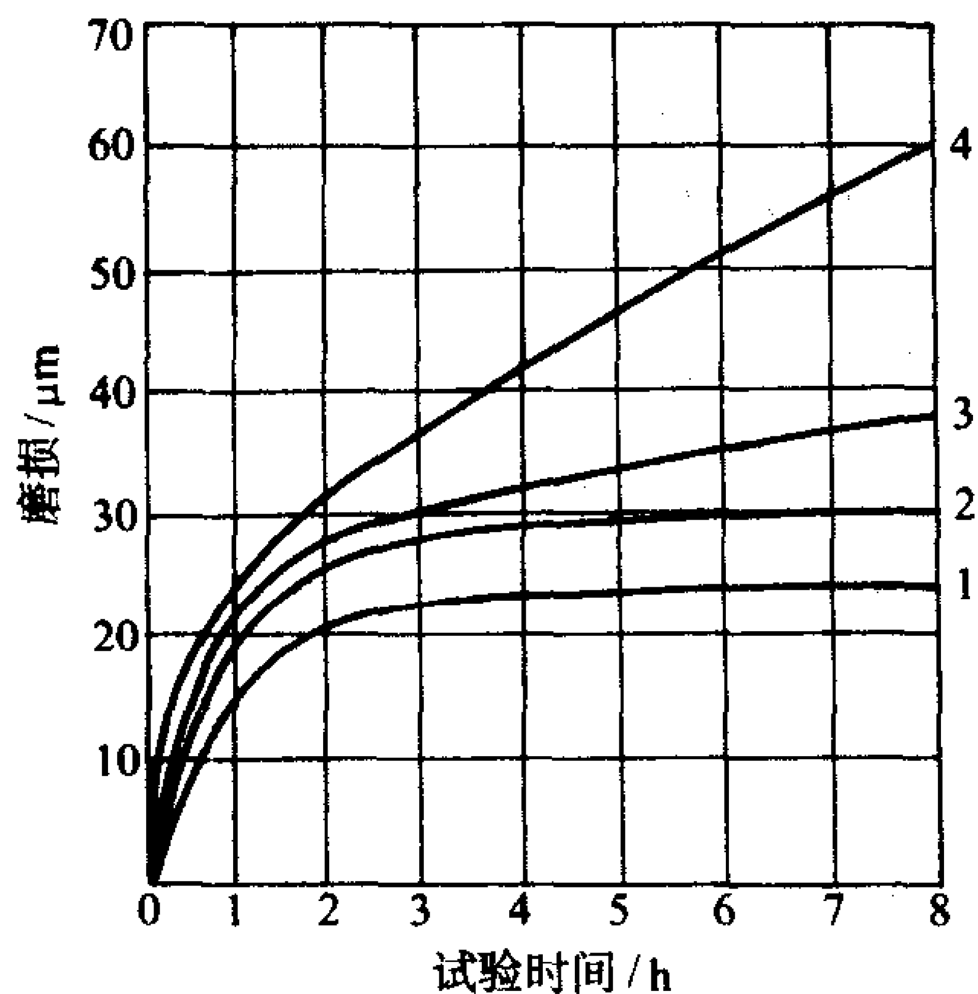


图 9.4-9　AT-1500 石墨材料与各种金属摩擦时的磨损率
1—铬；2—1Cr18Ni9Ti 不锈钢；3—黄铜；4 钢

表 9.4-19　一些机械用碳、石墨材料的使用范围

<table>
<tr><th>型号</th><th>用途</th><th>摩擦副材料</th><th colspan="2">工作介质</th><th>使用条件</th></tr>
<tr><td>M216
M202
M203
M205
M224
M103</td><td>压缩机、制氧机汽轮机、水轮机用密封环、活塞环和导向环</td><td>不锈钢、镀铬钢、铸铁</td><td colspan="2">空气、蒸汽、油类</td><td>使用温度：400℃；
介质压力：3MPa</td></tr>
<tr><td>M201F
M202F
M216F</td><td rowspan="3">潜水电机、屏蔽电机用轴承，离心泵、反应釜用机械密封环，压缩机活塞环</td><td rowspan="3">硬质合金、陶瓷、镀铬钢、不锈钢、表面堆焊硬质合金</td><td rowspan="3">水、海水、油类、有机溶剂、盐</td><td>酸</td><td rowspan="3">使用温度：180℃；
介质压力：3 MPa；
转速：3 600 r/min；
Pv 值：8 MPa·m/s</td></tr>
<tr><td>M202K
M203K</td><td>酸、碱</td></tr>
<tr><td>M203H</td><td>强碱</td></tr>
<tr><td>M205H
M214
M218F</td><td rowspan="3">流量仪表、潜水电机、屏蔽电机用轴承，泵、釜、制冷机、旋转接头用密封环、导向环和轴封环</td><td rowspan="3">硬质合金、碳化硅、氮化硅、不锈钢、合金钢</td><td rowspan="3">油类、水、丙烷、液氮、氟里昂、有机溶剂、盐、悬浮液</td><td>酸</td><td rowspan="3">使用温度：180℃；
介质压力：8 MPa；
转速：1 000 r/min；
Pv 值：12 MPa·m/s</td></tr>
<tr><td>M205K
M214K
M218K
M103K</td><td>酸、碱</td></tr>
<tr><td>M205H
M103H</td><td>强碱</td></tr>
<tr><td>M161F
M161K
M161H
M301</td><td>转子发动机、真空泵、印刷机、汽油机用旋片</td><td>铸铁、铝镀铬、镀铬钢</td><td colspan="2">空气、汽油、真空油</td><td>使用温度：180℃；
转速：4 000 r/min</td></tr>
<tr><td>M201B
M202B
M203B
M205B
M103B</td><td>潜水电机用轴承、机械密封环</td><td>硬质合金、不锈钢</td><td colspan="2">油类、水、海水</td><td>使用温度：200℃；
转速：4 000 r/min；
Pv 值：15 MPa·m/s</td></tr>
<tr><td>M202A
M205A</td><td>压缩机用活塞环、导向环和垫片、高温流量仪表轴承、增压器用浮动密封环</td><td>不锈钢、镀铬钢</td><td colspan="2">油类、甲胺、液氨</td><td>使用温度：400℃；
转速：2 000 r/min</td></tr>
<tr><td>M202C
M205C
M218C</td><td>高温油泵用机械密封环、蒸汽流量计轴承，干摩擦条件下的摩擦环</td><td>硬质合金、不锈钢、合金钢、镀铬钢</td><td colspan="2">干摩擦、油类、高温水、水蒸气</td><td>使用温度：400℃；
高载、低速</td></tr>
<tr><td>M103D
M203D
M205D</td><td>热水循环泵、蒸汽干燥器、旋转接头用密封环，大负载潜水电机用轴承，压缩机填料环和导向环</td><td>硬质合金、碳化硅、氮化硅、不锈钢、镀铬钢</td><td colspan="2">空气、油类、水、水蒸气、天然气、硫化氢</td><td>使用温度：400℃；
介质压力：10 MPa；
转速：6 000 r/min</td></tr>
<tr><td>M224W
M205W</td><td>热油泵、高温阀门用密封件，耐高温零部件</td><td>不锈钢</td><td colspan="2">空气、油类、有机溶剂</td><td>使用温度：500℃</td></tr>
<tr><td>M369</td><td>纺织印染机轴承，轻型机械密封环</td><td>不锈钢、铸铁、黄铜</td><td colspan="2">水、酸、弱碱、盐</td><td>使用温度：200℃；
介质压力：2 MPa；
转速：3 000 r/min</td></tr>
</table>

3.2　润滑用碳、石墨材料

石墨及氟化石墨具有层状结构且层间结合能很低，因此具有优良的润滑性能。它们很广泛地应用于金属加工过程的润滑及相对运动机件的润滑。在金属加工如拉丝、模锻、压铸等工艺过程中润滑剂有重要作用，它们改善模具与金属的摩擦状态，提高加工效率，延长模具寿命，改善工件的表面质量。

在拉丝润滑剂中，干式润滑剂添加氟化石墨，在金属皂或者碱金属皂中添加 10% 以下的粒度小于 10 μm 的氟化石墨微粉以及其他添加剂（如硼砂、硫磺等）混合均匀。使用这种润滑剂对改进拉丝工艺有明显效果，如拉制不锈钢丝，拉制速度从 170 m/min 提高到 220 m/min，可以将 ϕ1.8 mm 的原料拉至 0.01 mm 的细丝。模具寿命有很大提高，降低拉制金属丝的表面粗糙度。

胶体石墨的拉丝润滑剂是将 3～5 μm 的高碳（98%～99%）鳞片石墨微粉以分散剂分散在水中，同时加入成膜增强剂、增黏剂、稳定剂、防腐剂等，制成均匀混合的稳定的水剂胶体。胶体石墨润滑剂属于耐高温润滑剂，适宜拉制钨等难熔金属，采用金刚石模具，拉制温度高，胶体石墨润滑剂形成润滑良好的涂膜，改善拉制性能。

在金属精密锻造时，润滑剂要求在锻造温度下有良好的润滑性，减少摩擦，改善金属变形流动条件，并且冷却模具，易于脱模，提高模具寿命及锻造质量，通常采用胶体石墨润滑剂。模锻用胶体石墨润滑剂也是高碳鳞片石墨微粉的水剂分散系统，其石墨微粉平均粒径为 3 μm 或更小，含量为 18%～25%。为了保证胶体石墨的稳定性，还需添加动植物胶、水溶性树胶或水玻璃等黏结剂，以及稳定剂、分散剂等。为了使润滑剂在模具表面均匀成膜，还需加入涂膜增强剂，通常为低熔点硅酸盐或磷酸盐，成膜后，在 300～650℃ 间摩擦系数为 0.04～0.20。使用这种胶体石墨润滑剂，可以

使精密模锻及铝锌合金压铸的生产效率、工作质量得到提高，延长模具寿命。

在机械装备的运转中，润滑油不可或缺。在润滑油中添加石墨或氟化石墨将有效提高润滑性能，节约能耗，延长设备使用寿命。添加石墨的润滑油系统即成为油剂胶体石墨。以内燃机用节能油剂胶体石墨为例，通常采用≥99%C 的高碳鳞片石墨，其粒度为 0.1～1 μm，添加量为 1%～5%，稳定剂通常采用 *N*-乙烯基吡咯烷酮和油溶性丙烯酸酯的共聚物，含量为 2%～12%。使用时将油剂胶体石墨加入发动机润滑油中，使润滑油中石墨量为 1%左右，可以使润滑性能得到改善，能够节约燃油 5%左右。另一种方法是使用氟化石墨，在润滑油与分散剂聚乙二醇醚的混合液（40℃黏度 10 Pa·s）中加入 0.01%～1%的粒度≤1 μm 的氟化石墨和稳定剂脂肪酸盐、二硫代磷酸盐。将此油剂胶体加入内燃机润滑油中使用，可节约燃油约 5.4%。

3.3　电加工用碳、石墨材料

电加工是指机械零件的电火花加工或电解加工。电火花加工是以直流脉冲电流在工具电极和工件间瞬间（微秒级）以 10^5～10^6 A/cm^2 高密度放电，放电火花局部蚀刻工件表面而进行加工，在粗加工时，工件接负极，采用宽脉冲电流，在精加工时，工件接正极，采用窄脉冲电流。电火花加工大量用于加工模具以及一些形状复杂的工件。电解加工则是以直流电工作，工件为阳极，工具电极为阴极，其间为流动的电解液，通过阳极溶解而使工件被加工成形或表面被磨削加工。电解加工用于不锈钢、模具等复杂形状零件的加工。应用广泛的是电火花加工。

电加工的工具电极过去多用铜电极，现在逐步被石墨或浸铜石墨所代替。例如电火花加工电极，发达国家中石墨电极已占 80%，国内目前只占 30%左右，还在迅速发展中。石墨电极相对铜电极，具有很多优越性，主要有：石墨电极加工性良好，一般只需金属电极 1/10～1/3 的加工时间，并且加工精度高；电火花加工的速度快，为铜电极的 1.5～2.0 倍（图 9.4-10），并且由于石墨热膨胀系数低，电极在工作中尺寸稳定，所以电火花加工精度高；石墨电极熔点很高，强度也大于铜，所以工作中损耗小，寿命长；石墨密度仅为铜的 1/4，所以可以制成大型电极。

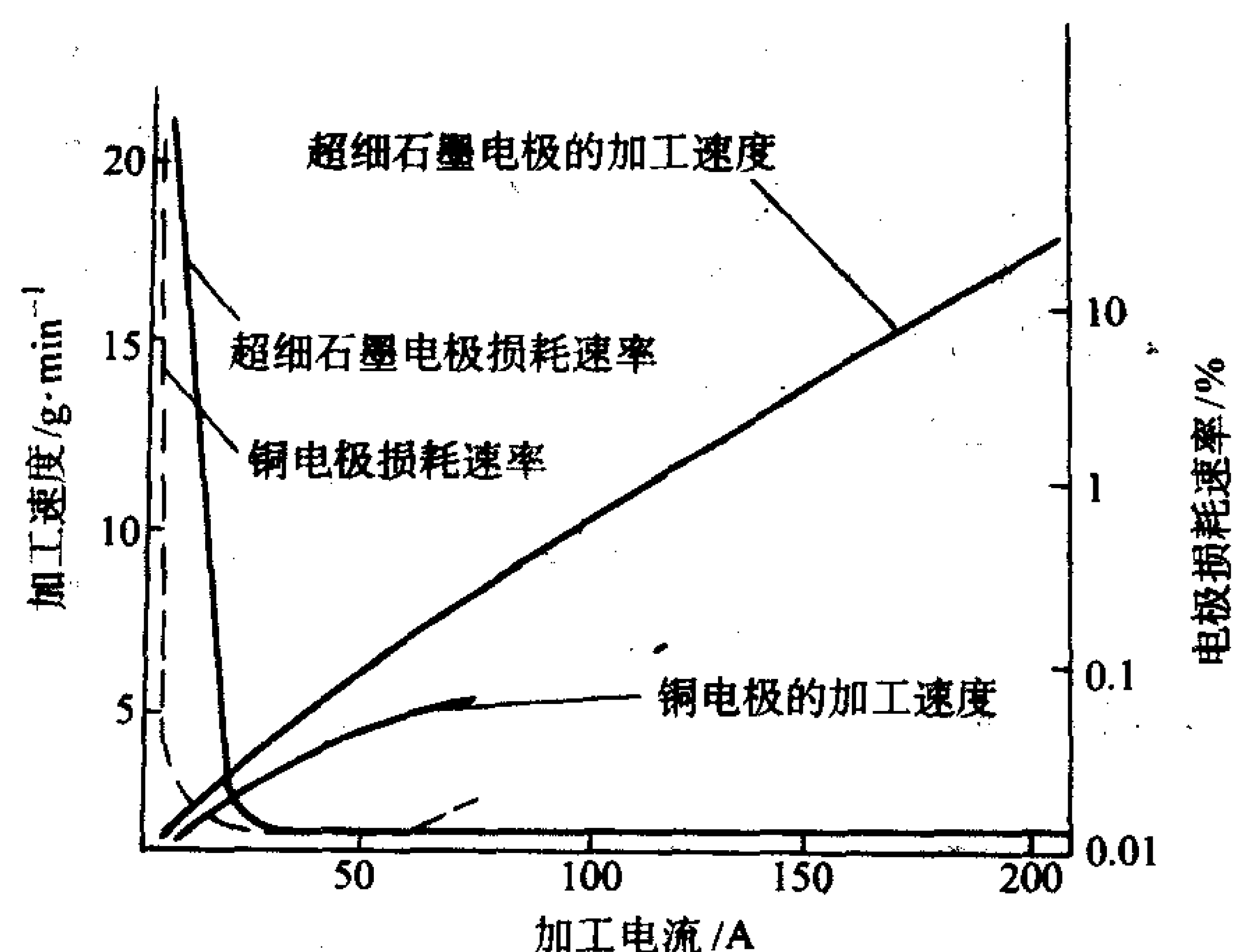


图 9.4-10　超细石墨电极与铜电极的电火花加工速度

电火花加工用石墨电极以高纯石墨或超细石墨制备，加工工件精度越高石墨结构要求越细。石墨具有足够强度，以保证能进行棱角、薄壁等精细加工。整体性能均匀，对多块镶接成的大型电极，各块石墨的性能要基本一致。要求各向同性，因此最好是等静压成形各向同性的石墨，目前世界上各向同性石墨月产 2 000 t 以上，30%以上用于电火花加工电极。出于成本考虑，电火花加工电极在要求不很高时也采用模压成形石墨制造。国产的电火花加工用石墨型号列于表 9.4-20 中，其规格最大可到 ϕ450 mm。

表 9.4-20　国产电火花加工用石墨

企业	型号	体积密度 /g·cm^{-3}	电阻率 /μΩ·m	气孔率 /%	抗弯强度/MPa	抗压强度/MPa	肖氏硬度	灰分 /10^{-6}
上海炭素厂	SMF510	1.72	18	21		60		50
	SMF520	1.74	18	20		60		50
	SMF600	1.79	15	18		70		50
	SMF650	1.80	15	17		70		50
	SMF800	1.80	15	17		74		50
	SIFB	1.80	15	17		70/74		10.0
哈尔滨电炭厂	T502	1.55	20	30		28		40.0
	T401	1.88	16.5	9.5	57	140		20.0
	T403	1.82	14.0	11.0	63	143		
东新电炭厂	T555	1.76	20		30	70	45	
	T568	1.75	20		30	65	50	
	T522	1.70	18		25	60	40	
邢台电炭厂	T505	1.65	16	24	20	45	45	
	T506	1.75	15	20	30	56	50	
	T507	1.82	15	12	40	80	50	
崇德通用电炭厂	HK－1	1.85	11		52		62	
	HK－2	1.83	12.5		65		68	
	HK－75	1.84	16.0		70		76	
	HK－3	1.85	14.5		100		80	

3.4　仪器用碳、石墨材料

由于碳的理化特性，碳、石墨材料在仪器中有广泛的应用，包括用于各种计量、测量以及仪器的各种构件。

碳用于计量和测量，考古学中用碳的放射性同位素测量化石、古迹的年代。碳用于 0.3～70 K 低温温度测量的碳膜电阻温度计，热解炭薄膜在极低的温度下仍有很好的电阻温度依存关系，室温下 10 Ω 的薄膜电阻，低温下的电阻分别为 20 K、25 Ω，4 K、80 Ω，1.5 K、500 Ω，0.5 K、0.1 MΩ，0.35 K、4.0 MΩ。

在化学分析普遍使用的光谱分析中，碳材料由于其优良的导电、导热性，本身光谱线很少，且易于加工成形，因此炭普遍用于液体试样或导电性差的试样的辅助电极。在红外、热导分析金属中氧、氮的含量时，炭用于坩锅。原子吸收光谱分析中，石墨管用作石墨炉原子化器等。表 9.4-21 为上海炭素厂光谱分析电极、坩埚用石墨的性状数据。

表 9.4-21　光谱分析用石墨型号、规格、性能

型号	规格 /mm	体积密度 /g·cm^{-3}	气孔率 /%	抗压强度 /MPa	电阻率 /μΩ·m	灰分 /10^{-6}
SES－6	ϕ6×300	1.60	27	34	10	10
SES－8	ϕ8×300	1.70	23	34	8	10
SES－10	ϕ10×300	1.70	23	34	8	10
SES－13	ϕ13×300	1.70	23	34	8	10
SES－15	ϕ15×300	1.70	23	34	8	10

X 射线衍射分析及中子衍射分析装置中，为了实现射线的单色化及增大射线强度。采用高取向热解石墨（HOPG）作单色器及反射板。HOPG 接近于单晶石墨，其晶体的取向分布高度集中，仅在 0.9°范围内。

在透射电镜实验的试样架及原子核试验的靶试样架上，采用光谱纯炭棒电弧蒸发制备的碳膜等。

在仪器设备的构件中，一些微型精密仪器采用金刚石轴承，在一些大型仪器设备中，如射电望远镜，抛物线天线达数十米，安装在室外，昼夜及季节的温差会影响设备精度，所以通常采用碳纤维增强树脂（CFRP）复合材料作为支架材料，以利用其质量轻、强度高及热膨胀小的特点，提高设备精度。

4 化工用碳、石墨材料

化工生产涉及大量的传热、传质过程，由于大多数介质具有腐蚀性，因此化工设备的防腐蚀是一个十分重要的问题。碳、石墨材料具有优良的耐腐蚀、导热性质，因此石墨化工设备成为一类专业化产品，许多石墨化工设备已经标准化、系列化，成为碳、石墨材料制品的一个重要组成。表9.4-22为石墨化工设备按功能分类的情况。其他化工设备的衬里的石墨砖、板及石墨防爆膜等构件，也是石墨材料。

表9.4-22 石墨化工设备按功能分类

设备类型	功能	设备举例
传热设备	两种介质间壁式换热（腐蚀性介质）	列管式、块（板）式石墨热交换器
传质设备	吸收、蒸发、冷凝、解析、洗涤、精馏（多数有换热功能）	石墨吸收器、蒸发器、冷凝器、石墨填料塔、泡罩塔、筛板塔、脱析塔、解析塔、精馏塔、洗涤塔、硫酸稀释冷却器、石墨文式管
反应设备	合成、反应、燃烧、混合	石墨HCl合成炉、吸收器、石墨三合一盐酸合成炉、P_2O_5水合塔
分离设备	液固或液液分离	刮板式石墨薄膜干燥机
传输、干燥设备	腐蚀性介质的传输及干燥	石墨泵、石墨管道、蒸发干燥床

石墨化工设备结构基本分为列管式和块（板）式两大类。前者功能元件为不透性石墨管；后者功能元件为带圆孔的圆柱或方柱形不透性石墨块或石墨板组成的板槽状、板片状功能元件。列管式设备使用量最大，是通用式设备。块（板）式设备坚固耐用性较好，在冲击振动较大时较适用，在合成盐酸和硫酸稀释时更宜采用。石墨化工设备中，换热器是基本的设备形式，凝结器、蒸发器、吸收器等许多设备都是在换热器基础上对结构作适当改变以达到不同功能要求。

石墨化工设备使用的碳、石墨材料主要是不透性石墨。传统工艺的人造石墨材料通常气孔率为20%～30%，且大多为通孔，易渗透气体、液体，因此化工设备中难以使用。不透性石墨即以树脂、沥青等堵塞石墨中孔隙，达到不渗透的目的。我国规定不透性石墨管渗透压力差为1.0 MPa，国外如法、德、日等国规定为1.5 MPa。不透性石墨不仅用于化工设备，也应用于冶金、医药、食品、轻纺等工业的腐蚀介质的传热、传质设备以及核能、航天航空、汽车等领域中的零部件。

不透性石墨按制造方法不同分为浸渍型不透性石墨及压铸直接成形不透性石墨两类。

浸渍型不透性石墨是以成形的人工石墨为原料，按性能要求浸渍不同的树脂、无机盐、沥青等，再经后处理得到。浸渍不改变原料石墨的结构及导电导热性能，浸渍剂堵塞孔隙而达到不渗透，同时浸渍明显提高石墨的力学性能，一般抗压强度提高1～2.5倍，抗弯强度提高2～3倍，抗冲击强度提高2～2.5倍。

浸渍剂有酚醛、呋喃、环氧树脂等热固性树脂，聚氟乙烯、氟类聚合物、二乙烯基苯等热塑性树脂，水玻璃等无机物及沥青等。热固性树脂浸渍不透性石墨力学性能较高，热塑性树脂浸渍品使用温度较高。按使用要求，对浸渍剂的选择如表9.4-23所示。

表9.4-23 按使用要求选用浸渍剂

使用要求	浸渍剂	备注
允许使用温度<120℃	所有热固性树脂，大部分热塑性树脂（聚氯乙烯等除外），所有无机浸渍剂	包括改性酚醛树脂
允许使用温度120～170℃	所有热固性树脂，聚氯乙烯分散液或氟类聚合物的混合物，沥青或改性沥青，无机浸渍剂	包括改性酚醛树脂
允许使用温度170～200℃	聚四氟乙烯或氟类聚合物的混合物，沥青或改性沥青，无机浸渍剂	
允许使用温度200～400℃	二乙烯基苯，水玻璃，沥青或改性沥青	
耐蚀性 普通酸性溶剂、有机溶剂及盐类	所有浸渍剂	
耐蚀性耐酸及一定程度的碱	酚醛树脂及改性酚醛树脂，呋喃树脂	300℃固化处理
耐蚀性 耐酸及耐碱性均较强	聚四氟乙烯分散液或氟类聚合物的混合物，呋喃树脂，聚苯乙烯，无机浸渍剂	聚苯乙烯使用温度≤120℃
高的力学性能	酚醛树脂，改性酚醛树脂，二乙烯基苯，无机浸渍剂，沥青或改性沥青	

沥青及改性沥青多次浸渍－炭化－浸渍得到的不透性石墨力学性能、使用温度均优异，但成本较高。通常浸渍工艺为石墨制品低真空排气后，在0.4～0.8 MPa压力下浸渍，浸渍后一定温度热处理达到固化或塑化目的。表9.4-24为不同浸渍剂的不透性石墨性能。

表9.4-24 几种不透性石墨性能

性能	浸渍剂		
	α、γ-二氯代丙醇改性酚醛树脂	聚四氟乙烯分散液	改性沥青
密度/g·cm^{-3}	1.8	1.75～1.8	1.92
增重率/%	20～25	<20	—
抗压强度/MPa	40～55	49	—
抗拉强度/MPa	8～10	23.4	—
抗弯强度/MPa	22～25	16.4	44.29
使用温度/℃	<180	≤200	>400
热导率/W·m^{-1}·K^{-1}	116.3～127.9	82.6～90.7	130
线胀系数/10^{-6}K^{-1}	5.5	4.05	2.45

浇注成形类的不透性石墨是以30%～50%石墨粉与热固

性树脂均匀混合浇注成形，经固化制得。通常用于导热性要求不高、形状复杂的构件，如石墨泵壳体、叶轮等。浇注型不透性石墨性能如表9.4-25。

压制成形的不透性石墨是以石墨粉与热固性树脂（树脂占25%，质量分数）或热塑性树脂（模压树脂占40%～60%，挤压树脂占50%～70%，质量分数）均匀混合后模压或挤压成形。模压成形的不透性石墨大量用于防腐衬里的石墨板、块体，也用于形状复杂的化工设备零件。挤压成形的主要是管件，大量用于列管型石墨设备的换热元件，用于挤压管的热塑性树脂主要为聚乙烯和聚丙烯。典型挤压不透性石墨管性能如表9.4-26。柔性石墨由于其优良的导热性、不透性及易成形性，也可用作石墨换热器材料。

表9.4-25　浇注型不透性石墨性能

性能	石墨/酚醛		石墨/糠酮	石墨/糠醛	石墨/酚醛－糠酮	石墨/酚醛－环氧
	常温浇注	60～80℃浇注				
密度/g·cm^{-3}	1.2	1.4	1.45	1.53	1.3	1.5
抗压强度/MPa	48.7	74.1	79.9	121.3	64.6	82
抗拉强度/MPa	7.1	13.8	9.0	25.6	9.7	16.5
抗弯强度/MPa	21.1	32.9	23.4	66.6	29.3	35
热导率/W·m^{-1}·K^{-1}	—	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3
线胀系数/10^{-6}K^{-1}	3	2.0	3.9	3.0	3.2	2.8
耐热度/℃	106	116	119	114	158	—

表9.4-26　石墨/树脂挤压管性能

性能	石墨/酚醛		石墨/呋喃		石墨/酚醛环氧树脂	石墨/聚氯乙烯		石墨/聚丙烯	
	固化温度					石墨量		石墨量	
	130℃	300℃	石墨/糠醇	石墨/糠酮		24%	31%	40%	50%
密度/g·cm^{-3}	1.8～1.93	1.79	1.84	1.80～1.81	1.80	1.51	1.53	1.26	1.35
抗拉强度/MPa	86.2～120	69	71～89.9	91	98.2	49	45	23.3	20.9
冲击韧度/J·m^{-2}	2 842～3 579	—	2 459	2 450	3 234	—	—	—	—
水爆压力/MPa	7～9	7	6	6～7	6	—	—	—	—
线胀系数/10^{-6}K^{-1}	24.75（196℃）	8.45（151℃）	—	—	—	30.6	30	57.2	56.5
热导率/W·m^{-1}·K^{-1}	31.4～40.7	—	38.4	37.8	37.2	3.72	5	1.65	3.02
抗渗压力/MPa	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	—	—	—	—
使用温度/℃	≤170	200	180～190	180～190	≤180	65	65	≤110	≤110

5　电池用碳、石墨材料

电池是把其他形式的能量转化为电能的装置。而碳、石墨材料在电池中的应用主要是化学电池方面。碳、石墨材料不管在一次电池还是二次电池以及燃料电池方面都有广泛的应用。

碳、石墨材料在电池中可以作为导电材料、集电材料和电极材料。在传统的锌锰干电池、碱锰干电池等一次电池以及新型的燃料电池中，主要发挥碳材料的耐蚀性和导电性，利用其作为导电材料和向外部线路传输电流的集电材料。在燃料电池中还起着传质的作用。在小型高能量密度的锂离子电池和超级电容器中，碳材料直接作为电极材料，主要利用碳材料的层状结构，形成层间化合物，插入和脱插形成电池反应，利用炭的多孔结构使其具有高的表面积形成电容器电极。

碳材料在电池方面的应用最基本的要求是在放电和充电过程中，碳、石墨材料的结构稳定，电阻小，耐蚀性高。结构稳定主要是不参与副反应，这在锂离子电池和燃料电池中表现得尤为突出。电阻小主要是基于整个电池的电阻要求，内阻小电池效率高。对于耐蚀性的要求主要是许多的电解液都具有腐蚀性，比如许多电池都使用强碱溶液作为电解质。

以上要求需要电池用碳材料纯度要高，碳、石墨微粒有适当的粒度分布，成形性好。

各种不同的电池系统所用的碳、石墨材料有所不同。各种电池系统由于不同的活性物质或不同的电池反应，碳材料分别作为不同的部件，起着不同作用。

5.1　一次电池中的应用

碳材料在一次电池中主要作为正极集电极以及正极材料的添加剂，以下以几种典型的电池来说明其用途和相应各种电池所用碳材料性能要求。

5.1.1　锌锰干电池

锌锰干电池是锌－二氧化锰干电池的简称，是一种广泛使用的原电池。锌锰干电池用炭棒作集电极。炭棒是用天然石墨、焦炭、人造石墨等原料与黏结剂沥青混合成形，在1 200℃煅烧制造而成。炭棒集电极为满足大电流的要求，电阻率在0.005 Ω·cm以下。为使之与正极混合剂能紧密接触，其表面要加工使之粗糙。

石墨粉和乙炔黑加入二氧化锰中组成正极材料。石墨粉具有良好的导电性，在正极中不参与反应，但有助于二氧化锰进行电化学反应。乙炔黑由乙炔气热分解制得。乙炔黑粒子很小，约在0.05～0.30 μm之间。乙炔黑除了与石墨粉一样有良好的导电性能外，还有较好的吸附能力，具有较好的吸收电解液的性能，能与电解液氯化锌水溶液以60%～70%的质量比混合而不会形成泥浆状，形成不会发生固液分离的颗粒，使电解液与二氧化锰能更好接触，提高其利用率。还能吸收放电过程中产生的氨气。

5.1.2　碱锰干电池

与锌锰干电池相比，碱锰干电池具有高容量、体积小的特点。在正极材料中用石墨代替体积很大的乙炔黑，从而使碱性锌锰电池中正极所含二氧化锰的量大大增加，容量提高。一般用8%～15%（质量分数）的鳞片石墨和人造石墨粉。

5.1.3　锌空电池

空气中氧作为正极，电解质氢氧化钾水溶液（也有用酸性电解质）中胶体化的金属锌粉作为负极。氧气本身不能直接作为电极，而用炭作为气体扩散电极。氧扩散、吸附在炭电极上，然后再在炭电极与电解液的界面上参与电化学反应

而产生电流。电池的能量密度高，理论可达 1 350 W·h/kg。炭电极作为电极反应的场所，也是催化剂的载体。

5.1.4 锂电池

锂电池是以金属锂作为负极的电池体系。由于金属锂具有最低的电极电位（－3.045 V）和最低的原子量（6.94），电容量通常为干电池的 3～5 倍，电池电压高。碳材料主要用在以下两种锂电池中。

1）氟化碳锂电池 这种电池是 1968 年由松下电器公司开发的，主要用于仪表电源。电池是由共价键的化合物氟化碳 $(CF)_n$ 或 $(C_2F)_n$ 作为正极，将氟化锂溶于碳酸丙烯酯，1，2－二甲氧基乙烷等有机溶剂中作为电解液，金属锂作为负极组合而成。其比能量可达 8.64 kA·h/T，超过锌空电池容量 8.20 kA·h/T。

活性物质 $(CF_x)_n$ 中加入导电物质乙炔黑、石墨和黏结剂，按照一定的比例混合压在镍网上作为正极。

2）锂锰电池 正极材料是经过热处理的电解二氧化锰粉。由于二氧化锰相转变造成的导电性较差，正极材料中一般都加入 5%～10%的鳞片石墨和 0.5%～2%的乙炔黑提高导电性。

5.2 二次电池中的应用

碳材料在二次电池中的运用主要表现在锂离子电池上。锂离子电池，由于正极和负极都采用层状结构的材料，锂离子在充放电过程中在两极之间来回移动，称之为摇椅式电池。在充放电过程中，仅有锂离子参与电极反应，所以称为锂离子电池，是无公害的安全电池。该电池有高的能量密度（可达 135 W·h/kg，300 W·h/L），高的端电压（可达 4.0 V），长寿命（1 000～3 000 次循环）。从 20 世纪 90 年代日本成功开发后，锂离子电池成为一个新的产业，并有希望取代 Ni/Cd、Ni/MH 等二次电池。

该电池采用过渡族金属氧化物正极材料，通常为 $LiNiO_2$，$LiCoO_2$ 或 $LiMn_2O_4$ 等，这些金属氧化物为层状结构。负极材料通常采用可插层的碳材料或石墨材料。

最初用作商品锂离子电池负极材料的是属于软炭的石油焦。其插层形成 LiC_{12}，理论容量为 186 mA·h/g，Li/焦炭电池在放电时，电压变化较倾斜。石墨作负极，形成 LiC_6，理论容量为 3.72 kA·h/T。近来成功应用的是石墨化的中间相碳微球 MCMB，其容量达到约 3.50 kA·h/T，充放电电压平稳，是优良的负极材料。研究表明，小于 1 000℃热解的软炭和硬炭材料，具有超过 LiC_6 的 3.72 kA·h/T 的理论容量。有的甚至达到大于 10 kA·h/T。这是由于热解炭存在许多单个、两个和三个石墨片层结构单元，这些单个的石墨片层的两个表面都可以提供储锂位置，被称为卡屋（house of cards）模型。现在这种材料是研究的热点，主要的优点是该材料的储锂容量高，缺点是具有电压滞后的现象。

石墨、软炭和硬炭的电池性能见图 9.4-11。

碳材料在二次电池中的应用还表现在铅蓄电池上，用 C/Pb 的复合材料代替铅板作为极板，可以大大地降低铅蓄电池的重量。

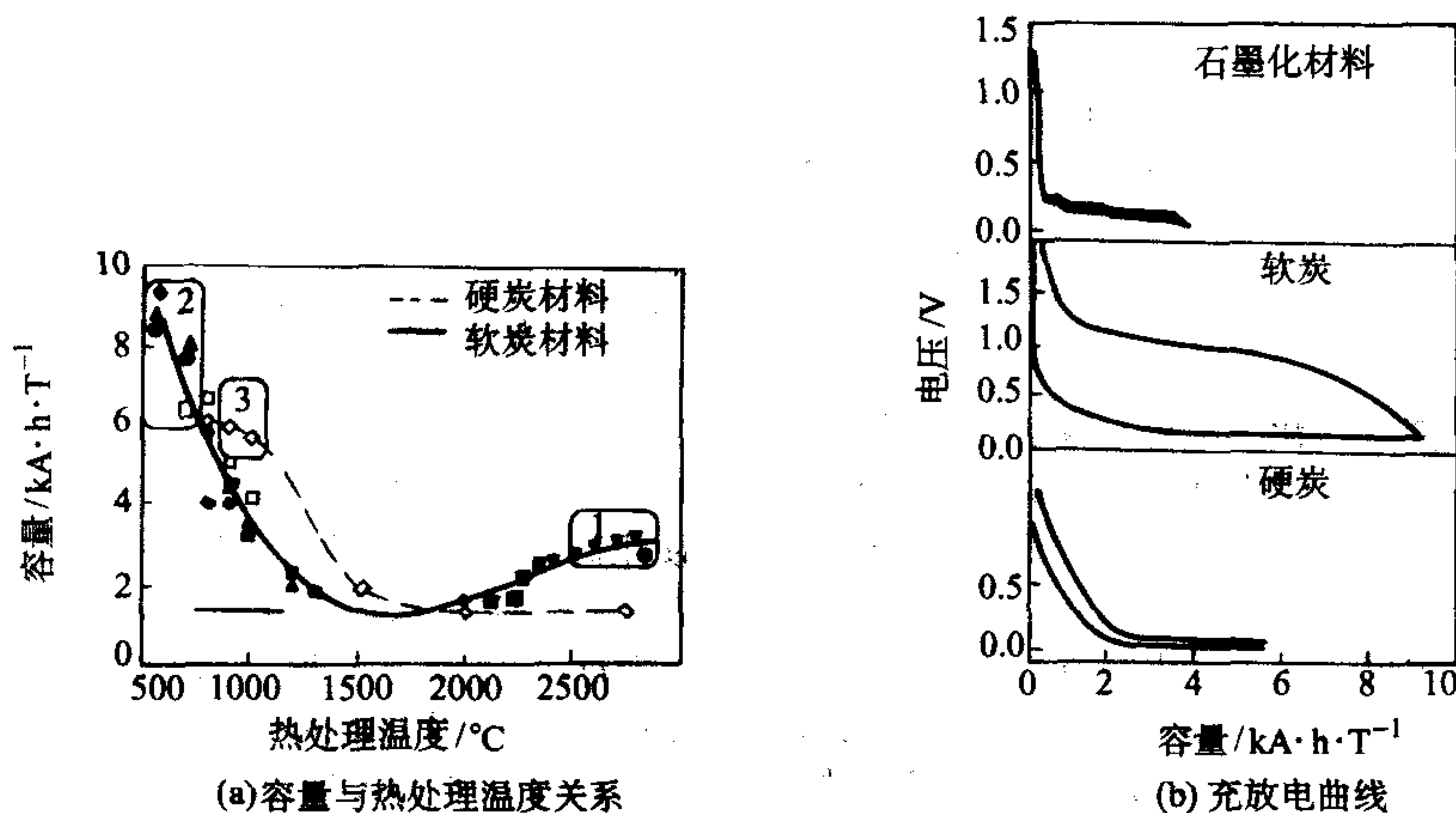


图 9.4-11 石墨、软炭和硬炭的电池性能

5.3 燃料电池

燃料电池不同于一般的电池，它所需的化学原料并不储存在化学电源内部，而是由电池外部供给。理论上，只要外部不断地供给化学原料，燃料电池就可以不断地将化学能转化为电能。碳材料在燃料电池中的应用主要是用作低温型（PAFC，AFC，PEMFC）燃料电池的双极板和作为催化剂载体的炭布或炭纸。

作为燃料电池的正、负极板（通常称为双极板），要求材料具有高的导电性能，能耐腐蚀，不渗透，还要考虑到成本的因素。现在通常用作极板的主要有开槽的石墨板、不锈钢极板和钛板。综合性能碳材料最好。现在普遍采用的是用不透性石墨加工成双极板，但成本较高。有报道，可以采用树脂碳浇注或压制成形双极板。利用柔性石墨直接成形双极板也在研制之中。

另外，在可作蓄电池用的超级电容器中利用活性炭、活性炭纤维以及纳米碳管的大比表面积，用作超级电容器的电极材料的研究也取得很大的进展。

6 环保用碳、石墨材料

吸附用碳材料是很重要的环保材料，人们很早就发现了木炭的吸附能力，并早在 1794 年就在英国将木炭用于精制食糖。木炭实际就是一种活性炭。随后人们发现用各种原料制成的活性炭中，椰壳炭具有最出色的吸附性能，且质地致密而坚固，在一战中用于防毒面具，是当时能得到的唯一高级吸附剂。1900 年发明了氯化法生产活性炭的工艺，开辟了活性炭生产的现代工艺途径。随着化学工业的迅速发展，活性炭的研究和应用得到了很大的提高。现在活性炭作为一种孔隙发达的碳质材料，已经广泛用于分离、精制、催化剂、试剂回收及其他方面，特别是在公害治理方面正得到广泛的应用。

吸附材料一般为多孔材料，碳质多孔材料包括活性炭、活性炭纤维、膨胀石墨、泡沫炭等。活性炭和活性炭纤维是重要的环境净化材料。活性炭纤维直径细小，与被吸附物质的接触面积大，其外表面积大，孔径分布窄，绝大多数孔径在 10 nm 以下，所以其吸附速率快，大约是粒状活性炭的

10～100 倍。活性炭价格便宜，但是其孔结构分散，吸附速率以及吸附容量都不如活性炭纤维。膨胀石墨是由天然石墨经化学插层、高温膨胀而制得的，它具有大的膨胀容积和大的孔隙，对油类分子和高黏度的大分子有极好的吸附能力。

6.1 活性炭的结构与性能

用于环保的碳质多孔材料，最典型及用量最大的是活性炭。多孔材料的主要结构特点是孔结构。按国际应用化学协会（IUPAC）的分类，孔径（宽）小于 2 nm 的为微孔，2.0～50.0 nm 为中孔或过渡孔，大于 50 nm 为大孔。对于活性炭（AC）和活性炭纤维（ACF），其孔结构都以微孔为主，但两者孔结构的形态有很大差异（图 9.4-12）。活性炭纤维的微孔发达，孔径分布窄，比表面积大，有更优异的吸附性能。从经济成本考虑，活性炭用量要大得多。

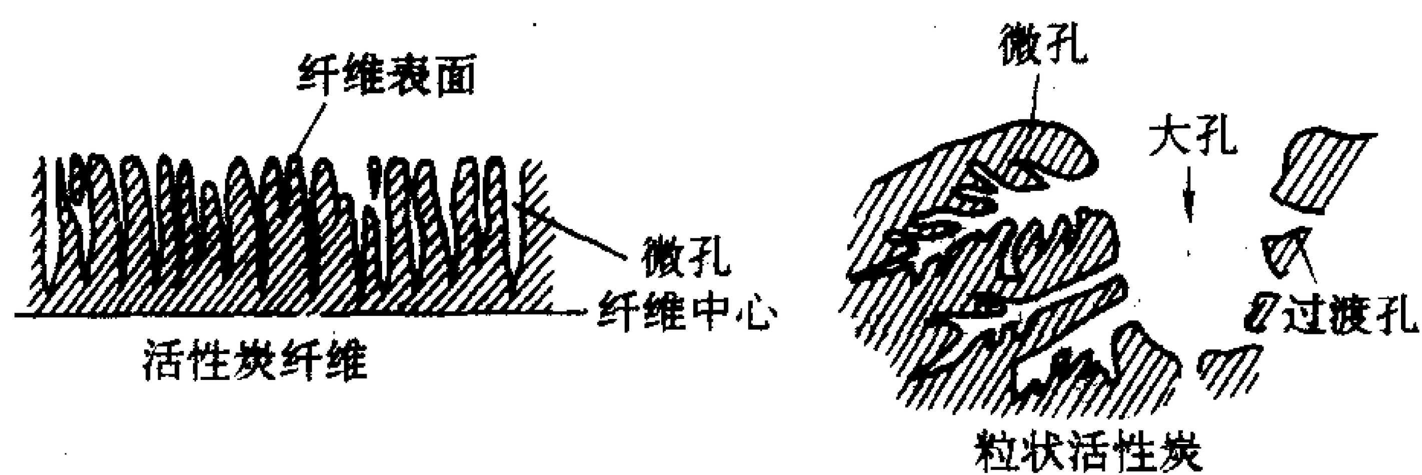


图 9.4-12 活性炭与活性炭纤维的孔结构示意图

基体的结构，活性炭通常被认为是无定形碳，X 射线衍射分析表明，它的结构中含有石墨微晶，这些微粒是尺寸为 1～3 nm 的结晶。目前活性炭又被认为是属于微晶类碳系，根据 X 射线分析数据，除了石墨微晶外，活性炭还含有无定形碳，并且还含有杂原子，如氧原子等。由石墨微晶和无定形碳所构成的多相物质决定着活性炭独特的结构。大孔的内表面能发生多层吸附，但在活性炭中，由于比例很少，所以大部分只起着作为吸附质分子进入吸附部位的通道作用。过渡孔的作用在许多情况下和大孔作用相同，作为吸附质的通道而支配着吸附速率，并且对不能进入微孔的大分子也起着吸附部位的作用。活性炭的吸附作用大部分是由微孔进行的，吸附量受微孔的支配。微孔的生成形成非常大的比表面积。

因为吸附是在固体表面上发生的现象，所以可以认为，比表面积是表示吸附能力的重要因素。比表面积的测定方法很多，常用的是 BET 法，用此法测得一般活性炭的比表面积约为 1 000 m^2/g。为了具体地掌握细孔结构，孔径分布是最好的手段。测定孔径分布通常用的是压汞法，该法利用了汞不润湿活性炭细孔壁，所以要把它压入细孔中就需要压力这一原理，有：

$$rp = -2\gamma\cos\theta$$

式中，r 为圆筒形细孔半径；p 为加在汞上的压力；θ 为汞的接触角；γ 为汞的表面张力。在压力 p 下，汞应该进入半径在 r 以上的所有细孔中，所以可以测定由于压力的增加而进入的汞量，由此测定各孔径大小，进而确定孔径分布。

与活性炭的吸附性和催化性有关的结构因素为孔隙率、比表面积、细孔容积、孔径分布等，还有引起表面特性的存在于活性炭表面上的官能团（羧基、酚羟基及羰基等）。

表 9.4-27 给出不同活性炭纤维和普通粒状活性炭的结构参量及性能的一些数据，表 9.4-28 给出活性炭对一些物质的吸附能力的数据。

表 9.4-27 几种活性炭纤维和粒状活性炭的特性

指标	黏胶基活性炭纤维	酚醛基活性炭纤维	聚丙烯腈基活性炭纤维	沥青基活性炭纤维	粒状活性炭
纤维直径 /μm	15～20	9～11	6～8	13～18	—
比表面积 $/m^2\cdot g^{-1}$	1 400	1 500～2 000	900	700～2 000	800
外表面积 $/m^2\cdot g^{-1}$	0.2～0.7	1.0～1.2	1.5～2.0	—	0.01～0.1
平均孔径 /nm	1.4	1.5～3.5	1.0	—	1.5～2.5
抗拉强度 /MPa	50～100	300～400	300	100～250	—
弹性模量 /GPa	—	10～15	70～80	2.7～10	—
自来水 Cl_2 去除率 /%	—	90～100	—	—	20～30
苯吸附量（质量分数）/%	30～58	22～90	17～50	22～68	30
碘吸附量 /（mg/g）	—	950～2 400	—	900～1 800	1 000
亚甲基蓝 /（mL/g）	—	310～380	100～150	250～300	70～80
中等分子量吸附速率 $/L\cdot g^{-1}\cdot h^{-1}$	1～2	2～8	0.5	—	0.2

表 9.4-28 活性炭对一些物质的吸附能力
（吸附质/活性炭，g/g）

物质	吸附能力/%	物质	吸附能力/%	物质	吸附能力/%	物质	吸附能力/%
醇类		碘	40	芳香族		醛	
乙醇	21	硝酸	20	苯	23	乙醛	7
甲醇	10	二氧化氮	20	硝基苯	20	丙醛	15
异丁醇	34	臭氧	分解为氧	甲苯	25	丁醛	20
戊醇	35	二氧化硫	10	二甲苯	26	甲醛	很少
有机酸		三氧化硫	15	萘	30		
乙酸	37	硫酸	30				
丁酸	35	含卤素的碳氢化合物		脂肪族碳氢化合物		其他化合物	
甲酸	7						
十六烷酸	35			丙烷	5	酚	30
丙酸	30	三氯乙烯	13	丙烯	5	甲酚	30
丙烯酸	20	三氯甲烷	40	癸烷	35	吡啶	25
戊酸	35	三碘甲烷	30	庚烷	20	松节油	32
辛酸	35	异丙基氯	20	己烷	10	吲哚	25
		一氯甲烷	5	壬烷	30	薄荷醇	20
气体及无机化合物		二氯甲烷	25	丁烷	8	尼古丁	25
		四氯乙烯	60			樟脑	20
氨	很少	酮类		酯类		各种臭味	大
溴	40	丙酮	10	戊酸戊酯	21		
二硫化碳	15	戊酮	30	乙酸丁酯	48		
四氯化碳	45	丁酮	10	乙酸异丙酯	23		
氯	15	甲基异丁酮	20				
溴化氢	12			乙酸乙酯	19		
氯化氢	12			乙酸甲酯	16		
氟化氢	10	硫醇类		醚类			
硫化氢	3	甲基硫醇	20	乙醚	15		
碘化氢	15	乙基硫醇	23	异丙醚	18		
		丙基硫醇	25	甲醚	10		
				丁醚	20		

6.2　活性炭的制备

活性炭能够通过各种碳质材料进行炭化、活化处理而制得，随着原料和生产工艺的不同，所得活性炭的吸附性或催化性也有很大的差别。选择合适的原料和工艺条件，能够制造出具有适用于各种用途的不同的孔结构和表面特性的活性炭。

许多含碳材料都可以用作活性炭生产的原料。常见的活性炭生产的原料有，植物类：木材、木炭、木屑、椰子壳、果壳、稻壳、纤维素、木素、纸浆废液等；煤类：泥煤、褐煤、无烟煤、沥青煤；石油原料：石油焦、石油沥青、柏油、石油渣；塑料：聚氯乙烯、聚丙烯、各种树脂等。其他还有砂糖、蜜糖、旧轮胎等。

活性炭的制造方法可分为药品活化法和气体活化法两种。

药品活化法是把化学试剂加入原料中，在惰性气体或者氮气介质中进行热处理，同时进行炭化和活化的一种方法。到现在为止，虽然有许多化学药品都曾用于炭的活化研究中，但工业上氯化锌、磷酸和硫化钾，曾在很长一段时间内占据了主导地位。近年来，环境污染问题日益突出，因此传统的氯化锌法已经很少使用。此外，还可以利用具有脱水能力的化学物质如 KOH 或 NaOH 和 K_2CO_3。用有机酸（如多元酸）脱羧为基础的反应进行的活化过程，也属于化学活化工艺。

气体活化法即用有氧化能力的气体处理含碳物质，在适当条件下，碳被部分氧化，同时除去了易挥发物，而增加了其内表面。气体活化主要是利用水蒸气、二氧化碳和空气。在利用氧时要特别小心，因为氧同碳反应要较碳同二氧化碳反应快 100 倍。

活性炭纤维的制备，通常为原丝预处理（预氧化、不熔化等）、炭化、活化过程，一般为专用设备连续进行，常用活化剂为水蒸气及二氧化碳。

6.3　活性炭及活性炭纤维的应用

工业中利用活性炭的吸附性或者催化性，用作吸附剂或催化剂。以活性炭用于排烟脱硫为例，烟道气中的二氧化硫首先由于活性炭的催化作用被氧化，再和水结合生成硫酸，但与通常的气相催化反应不同，反应生成物硫酸吸集在活性炭细孔内，并且不显著影响其催化作用。正因为活性炭具有这种特性，所以在应用时，可周期性再生使用。除去空气中臭氧和自来水中游离氯，同样是活性炭本身作为反应物质。这种复合机能的作用，形成了活性炭独特的用途，是今后发展特异用途很重要的一点。

6.3.1　作为气相吸附剂的应用

活性炭吸附气体是空气净化、除去臭气、回收产品等过程的一种重要方法。随着人们对环保越来越重视，活性炭在治理空气污染方面的需求量将越来越大。用于气体吸附的活性炭是颗粒状的，细孔结构比较发达，因而具有很大的吸附能力。活性炭吸附的气体种类多、速度快，而且大多数可以再生，废弃时活性炭本身污染小。

活性炭材料在防止大气污染方面的应用主要在以下领域：汽车尾气的净化，吸附脱除尾气中的 CO、CO_2、CH、NO_x 以及 SO_x；工业气体的净化处理；炼油厂产生的二氧化硫、氮氧化物的吸附；溶剂使用过程中各种有机溶剂的吸附及回收；原子能设备排气中 Kr、Xe、I 等放射性气体的吸附；化学工厂排气中无机硫化物、有机硫化物、可塑剂、氯仿、四氯化碳等的吸附；食品工厂（皮革厂、动物饲养场、屠宰场）因蛋白质、油脂分解物而产生的恶臭的吸附；废水处理中恶臭的吸附；医院中吸附消毒气体及尸臭；各种有毒气体如氯、氟、碘等气体的处理；各种有毒气体，如芥子气及 HCN 的吸附。室内空气的净化，室内空气净化用到活性炭，常常与空调装置、换气装置一起使用，如医院、宾馆、地下设施、潜艇以及宇宙飞船。空气净化用的活性炭过滤器结构简单、替换容易，有平板形、圆筒形、W 形等。

6.3.2　作为液相吸附剂的应用

早在 20 世纪 30 年代，美国就已经将活性炭用于水的净化，以除去水中的异臭、异味与游离氯。60 年代以来，由于粒状活性炭的大量生产和再生技术的解决，在西方国家，活性炭得到了广泛应用，已经证明粒状活性炭对于印染废水、化工废水、石油精制废水中的化学需氧量、表面活性剂、油分、苯酚、色素、泡沫等有一定去除效果，同时发现，活性炭在适当条件下，对产生三卤甲烷致癌物的前体有机物有较强的吸附去除作用。

活性炭在饮用水处理方面用途极为广泛。它常用于：

① 生活饮用水的臭、味、酚、卤代甲烷等和余氯的去除；

② 用于制备高纯水的预处理，使自来水进行离子交换前，预先去除水中的有机物、微生物、胶体与余氯，以防止离子交换树脂被有机物等污染；

③ 用臭氧与活性炭结合使用，可以去除合成有机物，如烷基苯磺酸盐（ABS）、滴滴涕及三卤甲烷的前体物质；

④ 用于一些电镀、印染、炼油等废水的三级处理，使废水二级处理后还不能被生物降解去除的某些余留有机物，用活性炭吸附去除，以保护饮用水源。

长期以来，油轮泄漏对江河湖海造成了严重的影响，处理石油泄漏一直是一个难以解决的问题。膨胀石墨为解决这类污染问题提供了一条较好的途径。膨胀石墨具有大的膨胀容积和大的孔径结构，对油类分子和高黏度的大分子有极好的吸附能力。无论对单纯的油类还是水上漂浮的油都有极好的吸附性能，其吸附量远远高于活性炭。膨胀石墨的超高吸附能力与石墨和油类有良好的亲和性及膨胀石墨的大孔结构有关。

7　核能用碳、石墨材料

核能用碳、石墨材料主要是反应堆的结构材料及核燃料的包覆材料。

石墨作为堆材料的主要作用是作为中子的减速剂和反射材料。铀核裂变产生的高能（约 2 MeV）快中子需与减速剂原子碰撞减速，成为低能的热中子（<0.025 eV）后才能维持反应堆的链式反应。减速材料的原子必须原子量小、中子散截面大、吸收截面小，碳具有这些条件，是反应堆最常用的减速材料。重水是最优良的减速材料，所以重水堆体积最小，但重水成本太高。除重水外石墨减速性能最好，同时石墨也是较好的反射材料，将中子碰撞回堆芯参加链式反应。

堆结构用的石墨材料（核石墨）要求高密度、高纯度及高各向同性。密度越高其减速比越大，导热性越好，强度也越高。石墨中的杂质，特别是硼、钒、镉等，具有很大的中子吸收截面，大于 0.1% 的杂质，会造成反应堆的链式反应不能进行。石墨材料的各向异性在很大程度上影响石墨构件的辐照寿命。表 9.4-29 为两种核石墨的性能。

为了保证核石墨的高纯度，除选用杂质很低的原料及保证工艺过程不发生掺杂外，还需要采用专门的热纯化及化学纯化处理。热纯化即将石墨化温度提高到 2 800～3 000℃，使杂质气化挥发，热纯化可使杂质降到 0.1% 以下。化学纯化即利用氯和氟里昂等卤化物气体，高温（$>1\ 800$℃）与杂质反应生成金属卤化物挥发排除以纯化石墨，化学纯化可使杂质降到 0.01% 以下。

表 9.4-29　高温气冷堆石墨的性能

牌号厂家	成形方式	体积密度/g·cm^{-3}	抗拉强度/MPa	抗折强度/MPa	抗压强度/MPa	弹性模量/GPa	线胀系数/10^{-6} K^{-1}	热导率/W·m^{-1}·K^{-1}	各向异性	灰分/10^{-6}
ASR-IRS 德 Sigri 公司	振动	1.81	18.3	26.9	67.8	10.0	4.4	141	1.05	140
IG-11 日本东洋炭素	二次焦等静压	1.77	24.5	39.2	78.4	9.8	4.6	116	1.05	100

为使核石墨的各向异性降低，发展了不同的原料及工艺方法，例如用中间相碳微球直接模压成各向同性制品，或采用二次焦等静压成形，二次焦是将沥青焦粉碎至小于 0.12 mm后，与煤沥青混合成形焙烧后再粉碎成小于 1 mm 的焦粒，用作骨料，还有采用小于 1 mm 骨料振动成形等。

为了安全地约束核燃料，防止放射性裂变产物外泄，核燃料需要包覆，低温堆采用铝、锆合金或不锈钢包壳燃料棒。包壳材料限制了反应堆的工作温度（冷却剂出口温度 < 550℃），影响核能利用效率。先进的高温气冷堆冷却剂出口温度达 950℃，大大提高核能利用率。高温气冷堆燃料采用直径为 0.5 mm 的 UO_2 颗粒，在燃料颗粒外用气相沉积方法沉积每层为数十微米的几层低密度热解炭、高密度热解炭、SiC 的复合包覆层，采用流化床工艺得到各向同性的热解炭包覆层。

在研制中的托卡马克型热核反应装置中，被强磁场约束的高温等离子体的面向壁（第一壁）也是采用核石墨及其复合材料，例如表面为 B_4C 改性层的碳质复合材料。

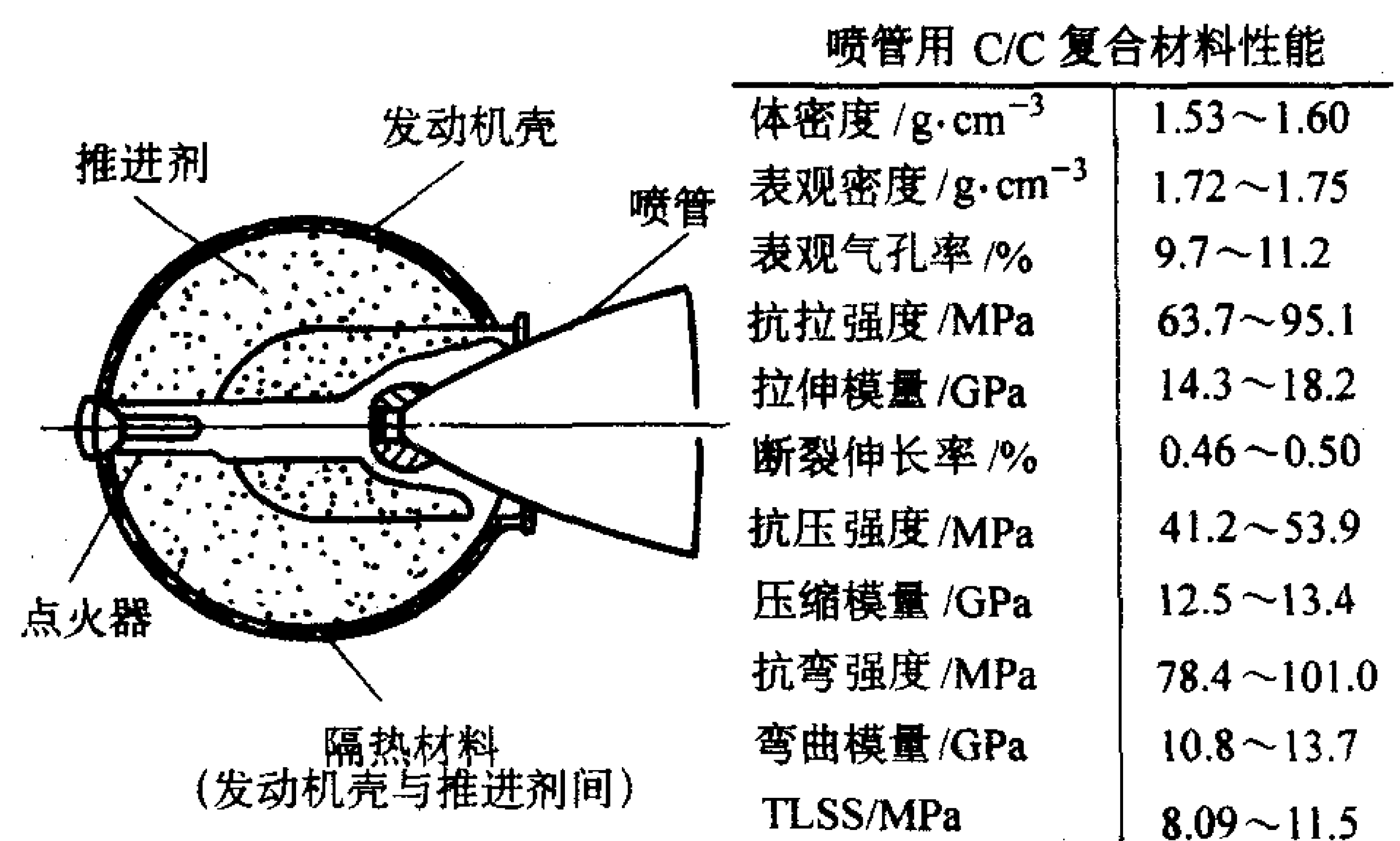
8　航空航天用碳、石墨材料

在航空航天领域碳材料得到广泛应用，特别是碳纤维增强的复合材料，应用在航空航天器的结构材料及抗高温烧蚀材料中。

8.1　结构材料

碳纤维增强树脂基复合材料（CFRP）具有轻质、高强度、高刚度以及性能可设计的特点，是航空航天领域利用量最多的结构复合材料。在航空领域 CFRP 的应用已经从次承力结构扩展到主翼、尾翼、机体等主承力结构材料。在军用飞机中，有的机型中 CFRP 应用已占结构材料的近 30%。民航机中也已广泛应用，如空中客车 A320 的主翼的襟翼及垂直尾翼也采用了 CFRP。在航天领域 CFRP 已经应用于航天飞机的有效载荷舱门和遥控机械手；运载火箭的仪器仓和卫星支架；卫星的太阳电池结构、天线结构；先进战略导弹固体发动机壳体等。著名的哈勃太空望远镜光轴方向的测量桁架，直径 2.92 m，长度 15.33 m，就是用 16 根高模量的石墨纤维与环氧树脂的复合材料管材构成，重 114 kg，利用碳材料的高模量及低热膨胀系数，精心设计制作，在轴向桁架的热膨胀低到 2×10^{-7} mm/℃，保证了太空望远镜的测量精度。

碳/碳复合材料具有耐高温和耐高应力的性能。用抗氧化碳/碳复合材料制造的航天飞机机翼前缘，可经受至少 50 次室温到 1 650℃高温的热循环考验。导弹及火箭的喷管也多采用碳/碳复合材料制造，图 9.4-13 为喷管示意图及所用的碳/碳复合材料性能。



喷管用 C/C 复合材料性能

体密度/g·cm^{-3}	1.53～1.60
表观密度/g·cm^{-3}	1.72～1.75
表观气孔率/%	9.7～11.2
抗拉强度/MPa	63.7～95.1
拉伸模量/GPa	14.3～18.2
断裂伸长率/%	0.46～0.50
抗压强度/MPa	41.2～53.9
压缩模量/GPa	12.5～13.4
抗弯强度/MPa	78.4～101.0
弯曲模量/GPa	10.8～13.7
TLSS/MPa	8.09～11.5

图 9.4-13　喷管示意图及所用的碳/碳复合材料性能

协和型飞机首次采用 C/C 刹车片，现在 C/C 刹车片已在民航飞机及军用飞机中广为使用，并且在高速列车、坦克、重载车、赛车上也得到应用。如表 9.4-30 所示，C/C 制动器代替钢制动器有很多优点，采用 C/C 制动器还将减轻飞机自重，增加有限载荷。

在航空航天发动机系统中，一些密封、润滑装置中也用到不同类型的碳、石墨材料。

表 9.4-30　C/C 制动器与钢制动器的性能比较

性　能		C/C 制动器	钢制动器
材料密度/g·cm^{-3}		1.8	7.8
抗拉强度/MPa	室温	70～240	600
	1 000℃	80～380	14
热导率/W·m^{-1}·K^{-1}		63/200	79
比热容/4.18 J·(g·K)$^{-1}$	室温	0.18	0.12
	1 000℃	0.25	0.12
线胀系数/10^{-6}K^{-1}		2	8
每次着陆磨损/mm		0.001 5	0.050
最高使用温度/℃		3 000	900
估计使用寿命（着陆次数）		1 000	150～200

8.2　抗氧化、烧蚀材料

战略导弹的端部装置结构复杂，工作条件极其恶劣。除要满足重返大气层时 10～20 倍声速的高速度，30～50 倍的空气动力载荷，几十兆帕的局部压力，3 600℃以上空气动力热及“等离子鞘套”形成通讯中断的“黑障”等环境要求外，还要承受空间辐射、空间粒子撞击。战略导弹头结构一般由鼻锥体、上下壳体截锥体、天线窗和底遮板等组成。这些部件通常称为烧蚀防热构件，都以碳－酚醛、石墨－酚醛、硅－酚醛材料经缠绕、模压、炭化而制成。

应用载有芳基乙炔基共聚物及其碳纤维增强材料，芳基乙炔共聚物有很高的残炭率，在 1 000℃高温下残炭率可达 85%～90%。共聚物对碳纤维有较好的黏结力，可以用缠绕、模压工艺制备固体火箭发动机的热防护构件。这是烧蚀材料和碳/碳复合材料领域中的重大进展。

9　生物医学用碳、石墨材料

碳材料用作生体材料时具有以下优点：抗血栓性优良；对生体组织无毒性和刺激性；与生体组织的黏结性和亲和性优良；在生体内不发生生物学的分解和变质；即使在生物体内也有耐久性，能长期保持要求的功能；能消毒和灭菌；与许多其他材料相比，其摩擦、磨耗和疲劳等性能优良；重量轻；具有与生

体组织（特别是骨骼等硬组织）同样的弹性模量。

9.1 作为生物医学材料的碳材料

活性炭作为治疗腹泻药品已经有很长历史，前苏联已经将毡状活性炭纤维用作外科敷料。在碳质人造器官上的应用包括：人造牙根材料、人造关节、人造骨、人造腱、人造韧带等。从20世纪60年代开始研究人工血管等器官，80年代，达到研究的高潮，一些人造器官应用于临床。90年代，碳材料作为去除体内毒物的吸附剂，其种类和使用量大幅度增加。

9.2 碳质人造器官的现状

9.2.1 人造心脏瓣膜

Bokros等开发的由低温各向同性热解炭制造的人造心瓣，使用量超过60万。国内吉林炭素集团、兰州炭素厂均有生产。

心脏瓣膜每年开启4 000万次左右，并且受到血流冲刷，因此人工心脏瓣膜不仅要求高的人体相容性，而且要求很高的疲劳强度和耐磨性，因此沉积热解炭同时沉积少量的硅，在热解炭中有少量SiC以提高耐磨性及抗疲劳性。表9.4-31为兰州炭素厂生产的人造心脏瓣膜性能。

表9.4-31 碳质人造心脏瓣膜性能

沉积密度 $/g\cdot cm^{-3}$	沉积厚度 /mm	含硅量 /%	显微硬度 /MPa	模拟耐磨试验	耐疲劳性	粗糙度 /μm
2.11～2.12	0.4～0.5	9.0～11.0	2 800～3 500	2 500 h后显微镜下无磨损痕迹	快循环下，$>3.8\times10^8$不失效	R_a0.05～0.08

9.2.2 人造骨和人造关节

将碳纤维增强炭、气相热解炭、碳纤维以及不锈钢、骨水泥、超高分子量聚乙烯、氧化铝等材料插入狗的大腿骨中，经过1～6个月后，测定拔出这些材料所需的力。结果发现金属钛、聚乙烯等强度为0.2～0.3 MPa，C/C为2 MPa。碳材料作为人造骨的优势是与生体的黏结力强，异物反应、炎症反应少，具有优良的结合性，与骨之间生成纤维牙细胞和纤维组织少。

9.2.3 人造血管

玻璃碳制成人造血管，手术三个月后，人造血管内没有血栓存在，人造血管和大动脉的结合部没有纤维性粘连，人造血管内没有血管内膜。

9.2.4 眼科用碳材料

人工眼内晶状体吸收紫外线时会发生所含色素溶出等问题，影响眼睛安全。在眼内晶状体的表面涂层类金刚石碳膜后的结果表明，涂层了类金刚石的眼内晶状体可以吸收对网膜有害的近紫外线，对YAG激光呈耐破坏性，硬度也更大，生体适应性好，无毒性，比过去使用的PMMA眼内晶状体发生炎症和粘连的可能性更小。估计这种材料是生体适应性更高的眼内晶状体。

9.2.5 人造韧带和人造肌腱

碳纤维用作人造韧带和人造肌腱。优点是碳纤维的抗拉强度高、生体亲和性优良。缺点是碳纤维易产生粉末，碳纤维和骨组织的结合方法尚未得到解决。

9.2.6 人造牙根

用低温各向同性热解炭、玻璃碳两种材料制造的人造牙根。前一种通过了美国牙科学会认可。后一种在使用了一定时间后，产生牙肉变黑且强度不足的问题。碳材料作为牙根材料应用需解决的问题是，牙根材料不同于心脏瓣膜那样在使用时整体都埋藏在身体里，它是一部分在体内，另一部分在体外，相当一部分暴露在口腔中，使用环境比较复杂。

此外还开发了在C/C表面涂层低温热解炭、在表面构筑多孔层的FRS牙根材料，但未达到使用的程度。

9.2.7 人造肝脏

肝功能的人工补助法之一是利用活性炭的吸附能力进行血液灌输。血液灌输是使血液与活性炭或离子交换树脂等吸附剂接触，吸附脱除血液中的有毒物质。血液灌输用活性炭的要求是：耐压强度高，表面光滑，不纯物少，吸附性能好，容易包覆，耐磨性能好，应是球形等。

9.2.8 人造肾脏

一次性使用碳肾是借助血液灌输，利用活性炭的吸附原理，以清除血液中外源性或内源性的毒物，达到血液净化的一种治疗方法。

目前，除心脏瓣膜外，许多碳质人造器官仅处于动物实验阶段，达到临床或实用化阶段的制品极少。

编写：沈万慈（清华大学）

第5章　碳纤维及其复合材料

1　碳纤维

由于宇航领域对高强度、高模量、低密度材料的迫切需求，人们于20世纪50年代对碳纤维开始产生浓厚的兴趣。最早应用于宇航领域的碳纤维是 rayon 基碳纤维，但其强度、模量和热导率都比较低。20世纪60年代出现了聚丙烯腈（PAN）基碳纤维，其力学性能优异。20世纪70年代开始生产中间相沥青基碳纤维，其比模量更高。PAN基碳纤维是目前产量最大的一种碳纤维，约占全部碳纤维的90%。rayon 基碳纤维现在已不再大批量生产。各向同性沥青基碳纤维虽然原材料便宜，但性能差；中间相沥青基碳纤维虽然性能优异，但由于工艺过程复杂，因而价格较高。

按力学性能分类，碳纤维通常分为超高模量碳纤维（$E > 450$ GPa）、高模量碳纤维（$E = 350 \sim 450$ GPa）、中模量碳纤维（$E = 200 \sim 350$ GPa）、低模量高强度碳纤维（$E < 100$ GPa，抗拉强度大于3.0 GPa）、超高强度碳纤维（抗拉强度大于4.5 GPa）及通用级碳纤维（$E < 100$ GPa，抗拉强度1 GPa左右）。通常PAN基碳纤维的强度高，中间相沥青基碳纤维的模量高。各向同性沥青基碳纤维和一些PAN基碳纤维属于通用级碳纤维。碳纤维的含碳量通常大于90%，含碳量高于99%时，有时又称之为石墨纤维。

中间相沥青基碳纤维和PAN基碳纤维是两类最重要的由有机高分子纤维经高温热解而成的连续碳纤维，气相生长碳纤维（VGCF）则是高温下气体裂解生长而得到的不连续碳纤维。它们的制备工艺明显不同。

1.1　碳纤维的生产工艺

PAN基碳纤维与沥青基碳纤维的生产过程都包括三个基本的步骤：有机原丝的制备；原丝纤维的取向及稳定化；纤维的炭化处理，见图9.5-1。

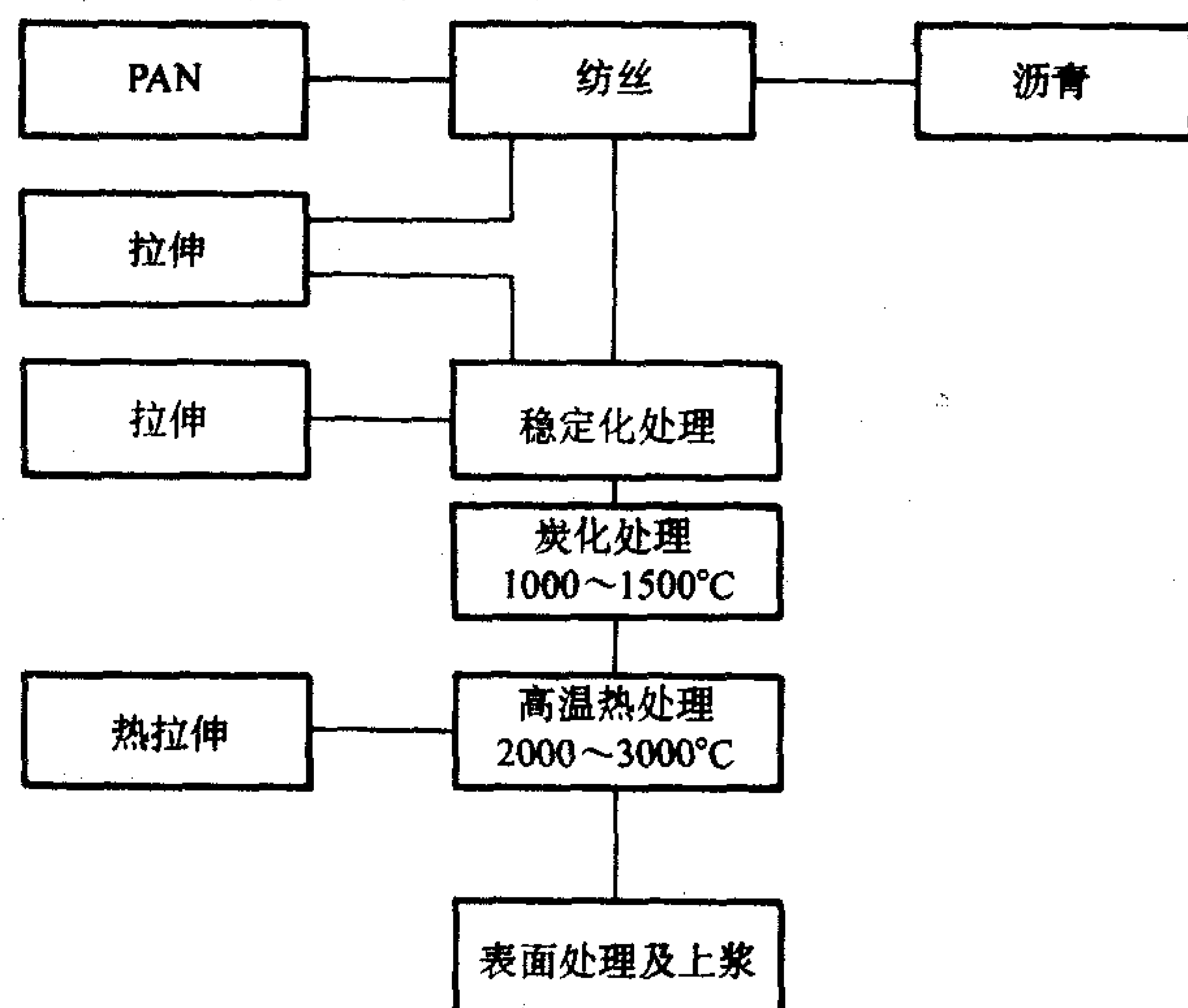


图9.5-1　PAN基碳纤维及沥青基碳纤维的生产流程

绝大多数碳纤维在生产过程中不需要高温热处理。PAN基碳纤维在生产过程中需要拉伸，而沥青基碳纤维不需要拉伸。

对于PAN基碳纤维，在纺丝、蒸汽处理及空气中稳定化处理过程中，拉紧纤维使纤维中的组织结构产生择优取向，可以提高最终碳纤维的弹性模量。高温热处理可进一步提高碳纤维的模量，尤其是在高温下使碳纤维处于张力拉伸状态时，模量的提高更为显著。

在空气中，220～280℃加热，可使择优取向的纤维结构得以稳定。在稳定化处理过程中，腈基团环化和脱氢产生了梯形分子，氧原子使分子链交联，梯形高分子的热稳定性提高。伴随着结构的变化，一些小分子不断排出。PAN有机原丝经稳定化处理后，颜色由白色变为棕褐色，经张力拉伸得到的择优取向的结构也可以经受后续的高温处理，而仍然保持择优取向。在1 500℃左右炭化处理后碳纤维的强度达到最大值，模量则随热处理温度的升高继续增加，2 000℃以上热处理可得到含碳量和模量更高的碳纤维。

碳纤维主要用来制造复合材料，尤其是树脂基复合材料。为了增强碳纤维与树脂基体间的结合力，碳纤维表面通常采用氧化处理，在空气中加热，或在 HNO_3、$KMnO_4$、次氯酸钠等强氧化剂中处理，或电化学阳极侵蚀，提高碳纤维的表面粗糙度及增加表面的活性基团，便于与树脂基体形成牢固的结合界面，充分利用碳纤维的优异力学性能。

沥青基碳纤维是另一类重要的碳纤维，通常又分为各向同性的沥青基碳纤维和各向异性的中间相沥青基碳纤维。各向同性沥青基碳纤维成本低，工艺简单，强度差（1 GPa），模量低（<40 GPa）。中间相沥青基碳纤维的制备技术要求高，碳原子层的择优取向度很高，因而模量很高。同PAN基碳纤维相比，中间相沥青基碳纤维在生产过程中不需要张力拉伸就具有很好的择优取向，因而更易于制备高模量的碳纤维。

与有机纤维炭化制备连续碳纤维的方式不同，气相生长碳纤维是由气体高温裂解形成的非连续碳纤维。烃类气体裂解形成气相生长碳纤维的过程中需要微量的Fe、Ni、Co或 Fe_3O_4 等催化剂，同时需要通入 H_2，H_2 用来保持催化剂颗粒表面的清洁。气相生长碳纤维的制备通常分为间歇式及连续式两种。

在间歇式生产过程中，微小的催化剂颗粒植入基体中，烃类气体与 H_2 的混合物通入反应器（900℃左右），碳纤维在基体表面生长，一段时间后取出反应产物。在连续生产方式中，微小的催化剂颗粒与气体混合物被不断地一同送入反应室中，同时连续排出反应得到的不连续碳纤维。

虽然气相生长碳纤维也用于模压成形的复合材料，但目前用量最大的仍是PAN基碳纤维和沥青基碳纤维。

1.2　碳纤维的结构

石墨具有层状结构，层面内碳原子以六边形排列，碳原子间距为0.142 nm，以较强的共价键结合。石墨层间距离为0.335 nm，只存在较弱的分子间力。石墨的结构导致其性能的各向异性。在碳纤维中，碳原子层面趋向沿碳纤维轴向排列，因而碳纤维轴向强度高，模量大。在PAN基碳纤维中，碳原子层严格平行的区域很小，在较大范围内碳原子层之间交互缠绕，呈乱层排列状态。中间相沥青基碳纤维中碳原子层的择优取向排列很明显，尤其是经过高温处理后。由于中间相沥青基碳纤维强烈的光学各向异性，在偏光光学显微镜下与PAN基碳纤维的截面相比有明显的区别。

生产工艺影响碳纤维的截面组织。不同工艺处理的中间相沥青基碳纤维的截面组织有放射状（有时带缺口）、“洋葱”状、混合形状或随机分布状。

气相生长碳纤维的截面呈同心圆结构，高温处理后石墨

化程度很高。

由于使用的原料及具体处理工艺的不同会得到不同结构的碳纤维，结构的不同将导致性能上也存在着差异。

1.3 碳纤维的性能

PAN基碳纤维的性能归纳于表9.5-1，中间相沥青基碳纤维的性能归纳于表9.5-2，某些气相生长碳纤维的性能见表9.5-3。

表9.5-1 PAN基碳纤维的性能

性能	商业级标准模量	宇航级		
		标准模量	中间模量	高模量
弹性模量/GPa	228	220～241	290～297	345～448
抗拉强度/MPa	3 800	3 450～4 830	3 450～6 200	3 450～5 520
断裂伸长率/%	1.6	1.5～2.2	1.3～2.0	0.7～1.0
电阻率/μΩ·cm	1 650	1 650	1 450	900
热导率/W·(m·K)$^{-1}$	20	20	20	50～80
轴向线胀系数/$10^{-6}K^{-1}$	-0.4	-0.4	-0.55	-0.75
密度/g·cm^{-3}	1.8	1.8	1.8	1.9
碳含量/%	95	95	95	+99
碳纤维直径/μm	6～8	6～8	5～6	5～8
生产厂家	Zoltek，Fortafil，SGL	BPAmoco，Hexcel，Mitsubishi Rayon，Toho，Toray，Tenax，Sofi-car Formosa		

表9.5-2 中间相沥青基碳纤维的性能

性能	低模量	高模量	超高模量
弹性模量/GPa	170～241	380～620	690～965
抗拉强度/MPa	1 380～3 100	1 900～2 750	2 410
断裂伸长率/%	0.9	0.5	0.4～0.27
电阻率/μΩ·cm	1 300	900	220～130
热导率/W·(m·K)$^{-1}$	—	—	400～1 100
轴向线胀系数/$10^{-6}K^{-1}$	—	-0.9	-1.6
密度/g·cm^{-3}	1.9	2.0	2.2
碳含量/%	+97	+99	+99
碳纤维直径/μm	11	11	10
生产厂家	BPAmoco，Mitsubishi Kasei		BPAmoco

表9.5-3 气相生长碳纤维的力学性能

制备工艺	长度/μm	直径/μm	密度/g·cm^{-3}	模量/GPa	强度/GPa
间歇，1 130℃	1 000	7～10	1.80	230	2.20
间歇，2 600℃	1 000		2.00	360	3.00
连续	<10	0.1～0.2	2.00	210	

碳纤维密度低、沿轴向强度高、模量高。它是目前所有纤维中比强度和比模量最高的一种纤维。

碳原子层的择优取向与碳纤维的弹性模量有密切的关系，见图9.5-2。择优取向角度为0°时碳原子层与碳纤维轴向完全一致，择优取向角度为90°时碳原子层垂直于纤维的轴向。

高模量碳纤维有很好的择优取向。热处理温度和碳纤维的种类对择优取向有明显的影响。热处理温度越高，择优取向角度越小。中间相沥青基碳纤维通常比PAN基碳纤维更易于获得高取向、高模量。超高模量碳纤维通常由中间相沥青基碳纤维制备，有的模量已达900 GPa。

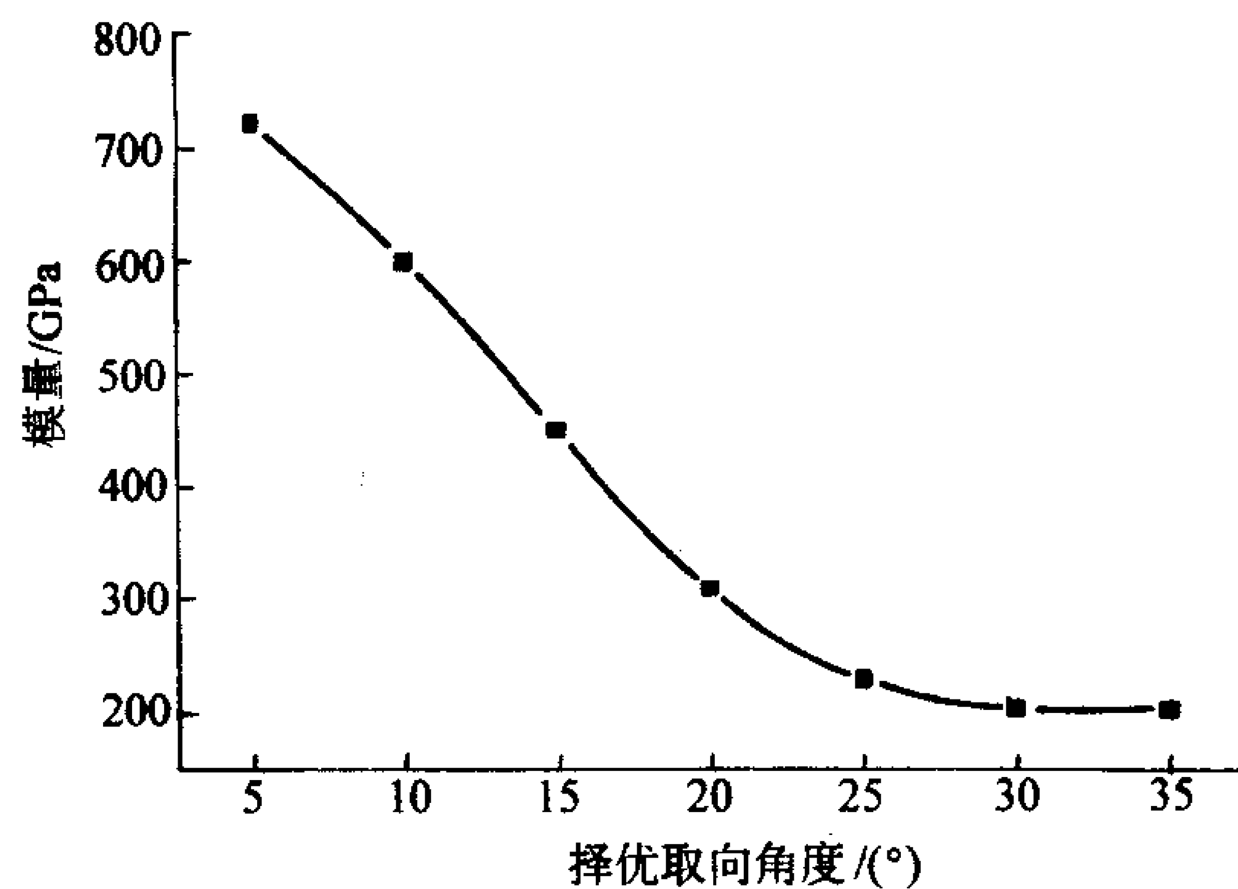


图9.5-2 沥青基碳纤维模量与择优取向角度之间的关系

中间相沥青基碳纤维模量高，但其强度不如PAN基碳纤维。因为中间相沥青基碳纤维石墨化程度高，对缺陷（杂质、空穴等）敏感。即使其弹性模量接近单晶石墨，但其强度与理论值差别很大。

碳纤维有明显的各向异性，径向方向的强度和模量远低于轴向方向。在复合材料的设计中，纤维方向应设计成承载方向，从而发挥碳纤维轴向的优异力学性能。

碳纤维轴向方向的热导率很高、线胀系数很低，在常温下为负值。利用这一特点制成的复合材料，其线胀系数在一定的温度范围内接近于零，因而特别适合那些对尺寸稳定性要求极为严格的场合。

碳纤维沿轴向的电阻率很小，有时利用其导电性，用于电磁屏蔽、消除静电等。碳纤维径向方向力学性能差，导电、导热性能也很差。

碳纤维耐多种酸、碱及有机溶剂的腐蚀。在惰性气氛中，2 000℃以上，碳纤维仍具有室温下的强度，但其耐氧化性能差，500℃以上就发生明显的氧化，因而高温氧化气氛中使用的碳纤维或其复合材料应采取有效的防氧化措施。

碳纤维的摩擦性能好，由碳纤维制备的碳/碳复合材料和C/SiC复合材料可作为摩擦材料用于飞机刹车、汽车刹车及离合器。

碳纤维比表面积大，经适当的化学处理制作的活性炭纤维是一种非常好的吸附材料。

1.4 碳纤维的应用

碳纤维主要用来生产各类复合材料，在航空航天等许多领域发挥着重要作用。目前世界碳纤维的年需用量约18 000 t，由于航空业的复苏及工业上的推广应用，年需用量会逐渐增加。

单独的碳纤维虽然可用于保温、密封、吸附等领域，但其主要应用是制备复合材料。碳纤维增强树脂基复合材料（CFRP）与传统的玻璃纤维增强复合材料（GFRP）相比力学性能更加优异。促使CFRP快速发展的驱动力是与军事相关的航空、航天领域。rayon基碳纤维主要用于高温烧蚀领域。由rayon基碳纤维与酚醛树脂制备的碳/碳复合材料用于固体火箭发动机的喷管、宇宙飞船和航天飞机鼻锥等处的热防护。沥青基碳纤维生产的碳/碳复合材料，用于飞机刹车盘和其他一些应用领域。卫星上应用高模量、高导热的沥青基碳纤维用于散热，替代PAN基碳纤维和其他纤维，用于这些纤维不能满足要求的场合。PAN基碳纤维的应用最广，在航空航天领域可以充分发挥其密度低、强度及模量高的优

点。碳纤维另一个重要的应用领域是体育娱乐领域。碳纤维增强树脂基复合材料在体育行业的推广应用也极大地增加了碳纤维的产量，从而大大降低了碳纤维的价格，使碳纤维在工业、民用等方面的应用愈来愈广。

2　碳纤维复合材料

宇航领域对比强度高、比模量高材料的需要是碳纤维增强复合材料发展的主要动力。Boeing 公司最新设计的 7E7 梦幻飞机，决定在主体结构——机身和机翼上应用碳纤维增强环氧树脂基复合材料及 TiGr 新型复合材料（碳纤维增强环氧树脂基复合材料与钛箔进行复合），由于大范围采用复合材料，加之采用高效发动机，可使其燃油效率提高 20%～30%。Airbus 生产的目前世界上最大的商业飞机 A380 上许多结构部件应用了碳纤维复合材料，复合材料占结构重量的 22%。直升飞机采用复合材料的比例是所有飞行器中最高的。汽车上应用复合材料的比例也在不断提高。

复合材料中应用的碳纤维，有的采用连续碳纤维，有的采用不连续碳纤维。碳纤维复合材料按基体可分为树脂基复合材料（CFRP）、陶瓷基复合材料（CMC）和金属基复合材料（MMC）。碳/碳复合材料（C/C）一般归为陶瓷基复合材料，由于碳/碳复合材料技术比较成熟，应用较广，在这里作为单独的一部分进行比较详细的介绍。

2.1　碳纤维增强树脂基复合材料

碳纤维增强树脂基复合材料比强度高、比模量高、抗疲劳性和阻尼性好、具有各向异性及性能可设计性。

碳纤维增强树脂基复合材料是碳纤维复合材料中应用最广的一类复合材料。它不仅成功地应用于航空航天领域，还广泛应用于体育娱乐器材、汽车、民用建筑等许多领域。

2.1.1　CFRP 的加工

（1）原材料的选择

碳纤维增强树脂基复合材料中，碳纤维可采用连续的长纤维或切短成只有几毫米的短纤维。连续碳纤维可采用单向铺层或多向铺层，也可采用织物形式。生产中主要应用的是 3K～12K 的碳纤维束。碳纤维束有时加工出一定的捻度，通常为每米 15 捻。存在一定的捻度虽然轻微降低了碳纤维增强的效果，但利于加工成织物。单向碳纤维增强树脂基复合材料中碳纤维的体积含量通常为 60%～65%。

为充分利用碳纤维的高模量、高强度的特点，需要基体材料与碳纤维牢固结合，有效地把应力传递至碳纤维上。基体树脂与碳纤维表面应有良好的结合力，与纤维有相匹配的弹性模量和断裂伸长率，耐湿热、有良好的工艺性。

早期复合材料应用的热固性树脂是聚酯和环氧树脂。环氧树脂具有较好的力学性能，是与碳纤维复合时优先选用的基体树脂，是宇航领域使用的标准材料。

第一代环氧树脂主要是单相未强韧化的树脂体系。经过几十年的不断研究，热固性环氧树脂的韧性不断得以改进提高。

考虑到温度限制，多数热固性树脂复合材料的应用限制在 120℃以内。双马来酰亚胺树脂、聚酰亚胺树脂应用温度较高，但需注意加工过程中产生的残余热应力。

热塑性树脂韧性好，碳纤维增强热塑性树脂的研究起始于 20 世纪 80 年代早期，PEEK 是使用较早的树脂。加工过程中的冷却速率是影响结晶度的关键因素，也影响材料的力学性能。

预浸料适合手工、机械单向或多向铺层，是复合材料加工中经常用到的中间产品，对最终制品的性能有重要的影响。预浸料有单向纤维预浸料和织物预浸料。制备预浸料的方法主要有湿法、干法和粉末法。湿法制备预浸料时，碳纤维浸渍树脂溶液，见图 9.5-3。干法是将树脂制成糊状或薄膜，然后与纤维均匀复合。粉末法则主要用于制备热塑性树脂预浸料。

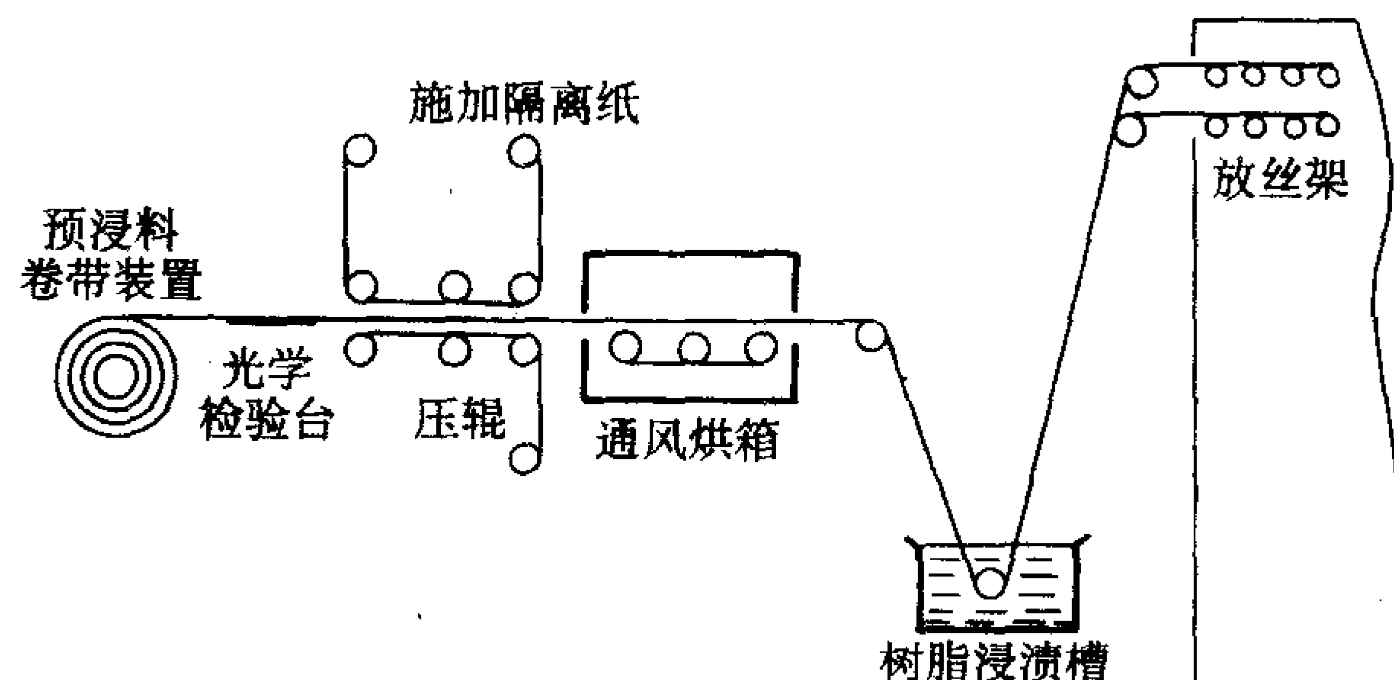


图 9.5-3　湿法制备预浸料流程

复合材料的加工与传统的金属制品加工不同，复合材料的成形与制品成形通常是同时完成的。加工工艺对复合材料的性能有重要的影响。树脂基复合材料加工的主要工艺是成形和固化。

（2）成形

成形是树脂基复合材料最关键的加工工艺，目前成形工艺很多，可进行以下简单的分类。

1）开模成形　开模成形只用到单边模具面。在这类成形工艺中有手工和机械铺叠、喷射模塑、真空袋和压力袋成形方法、高压罐热压模制法等。

手工铺叠是制造复合材料最简单的方法，尤其适合大型制品。在制备过程中，碳纤维层或织物层铺放于模具上，层间加入树脂，依次叠放直至需要的厚度，见图 9.5-4。机械铺叠可代替手工铺叠，制品质量稳定，生产速度快。

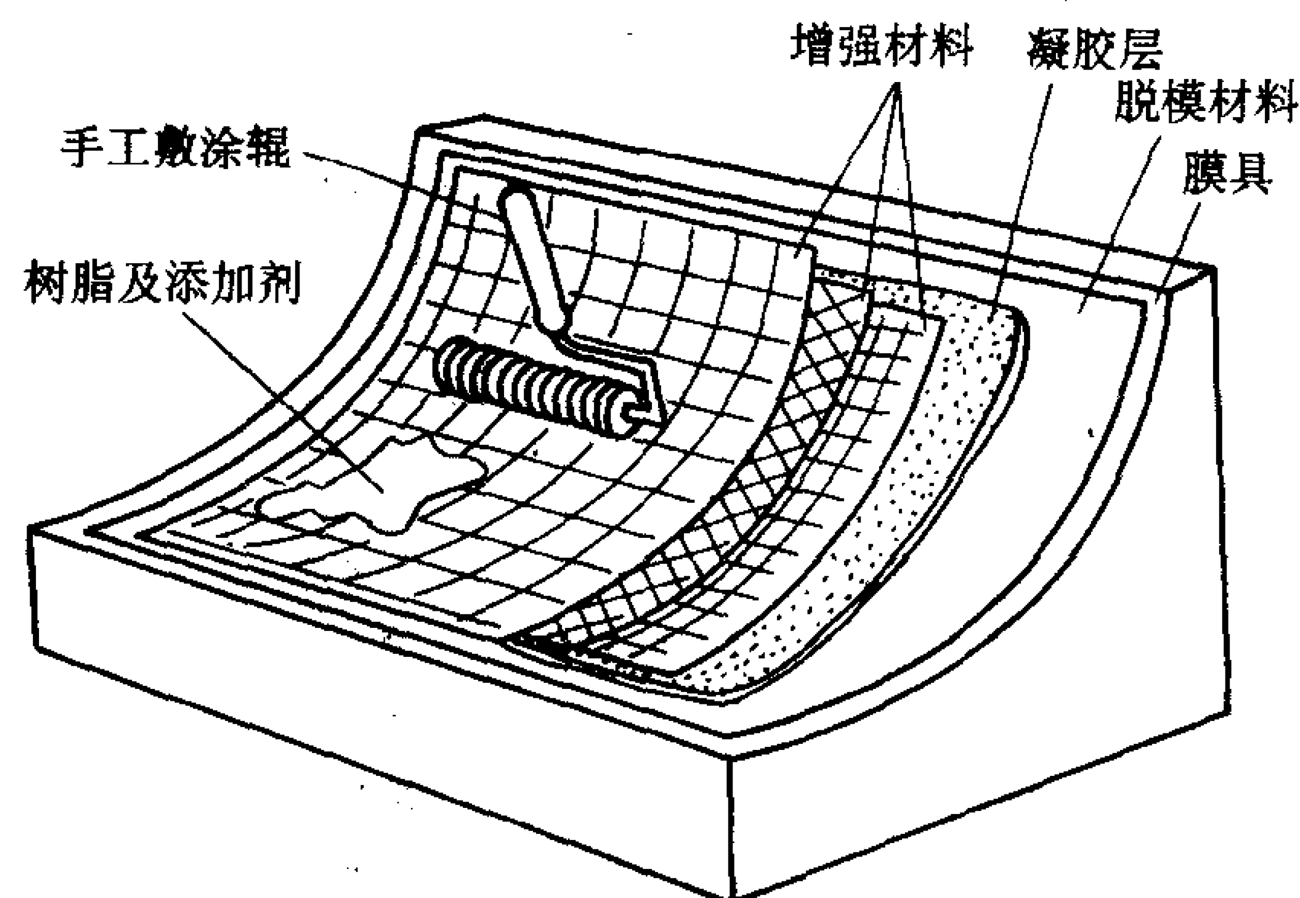


图 9.5-4　手工铺叠技术

喷射模塑是将短纤维和树脂同时喷射到模具面上。真空袋和压力袋方法可以利用真空或压力快速排除复合材料中滞留的气体、多余的树脂，减少孔隙。高压罐热压模制法和真空袋、压力袋成形法相似，见图 9.5-5。在高压罐中，用预浸料铺层，然后加热、加压。在开始阶段采用真空排除滞留的气体。加热和冷却过程中维持一定的压力范围。该方法生产周期较长，但制品质量高并且稳定。目前，大多数飞机复合材料构件采用该方法。

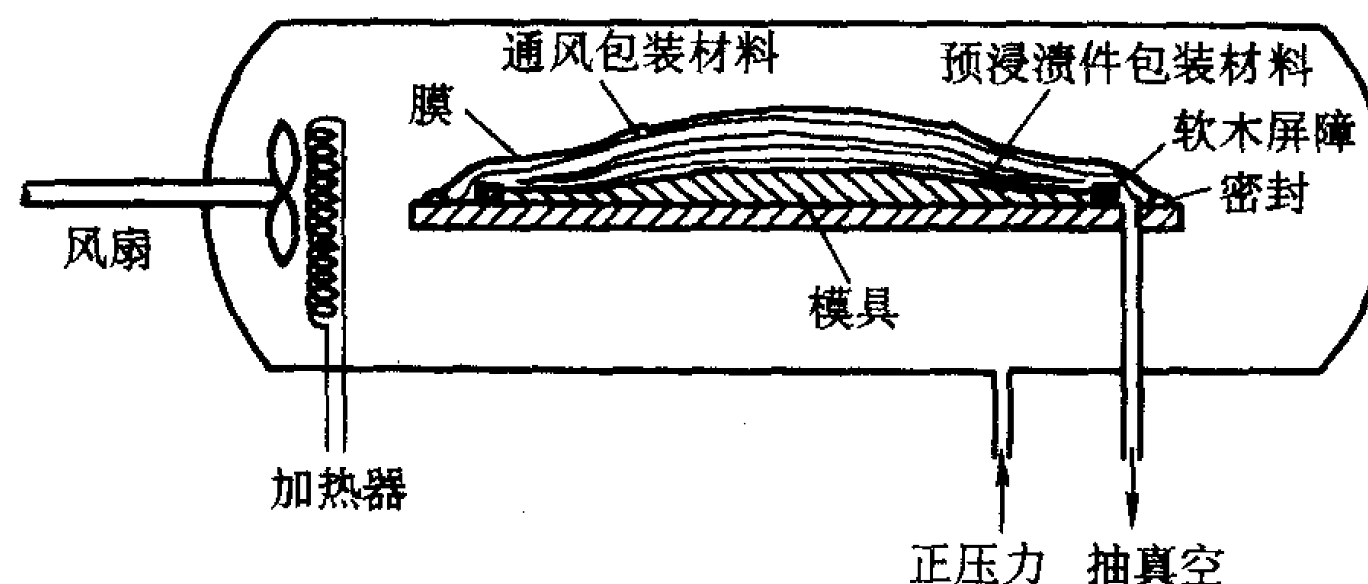


图 9.5-5　高压罐热压模制法

2）闭模成形工艺 闭模成形工艺用到模具的上下两个面。固化后制品精密度高，加工余量小。适合闭模成形的碳纤维有短纤维、连续纤维或织物。闭模成形工艺包括模压成形、注射成形、树脂传递模塑工艺（RTM）等。模压成形时，通常先把预浸料放入模具中，将模具闭合，在压机上进行加热、加压直至固化。模压法适合成形复杂型面的构件，尺寸精度高。注射成形和金属压铸法相似，基体熔化后挤入模腔中，冷却后得到成品部件。树脂传递模塑工艺是一种重要的闭模成形工艺，特别适合于编织结构的复合材料，纤维体积含量较高（可达到70%）。纤维织物预先放入闭合模具中，树脂以较低的黏度和较低的压力传递到纤维织物中，见图9.5-6。树脂传递模塑工艺过程简单，低压注胶、模具成本低、寿命长，环境污染少，制品精度高，稳定性好，成品率高。不仅用于生产航空航天飞行器上的重要部件，而且还用于民用品的生产（如自行车部件）。

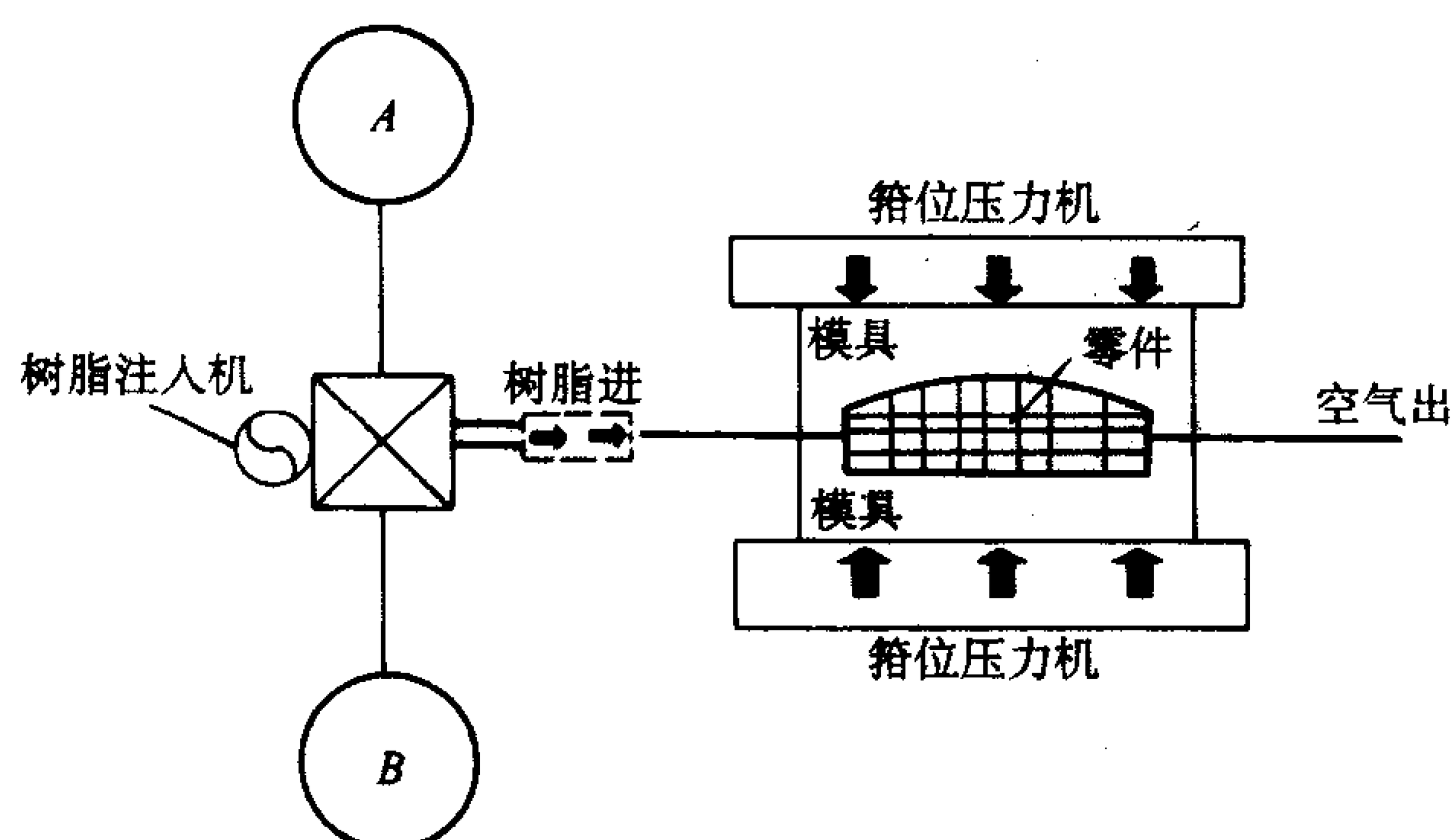


图9.5-6 RTM过程示意图

3）缠绕成形工艺 纤维缠绕法分环向缠绕和螺旋缠绕两种，在工艺上又分干法缠绕和湿法缠绕两种。该工艺特别适合于圆形截面容器、壳体类制品的成形。

4）拉挤成形 纤维与树脂混合后经拉挤通过模具口成形。该方法特别适合于有固定截面形状的管材、棒材或其他异形材。

还有许多比较成熟的成形方法，如离心铸造、树脂模浸渍（RFI）等工艺。新的成形工艺仍在不断地出现。

（3）固化

固化是树脂基复合材料制造过程中的另一关键工序。正确选择加压点非常重要。加压过早，树脂流出过多，复合材料内部易形成孔洞；加压太迟，树脂已凝胶，使复合材料内树脂分布不均匀，不能有效排除低分子挥发物，会形成内部缺陷。此外，升降温速度和压力大小对复合材料的最终质量有明显的影响。典型的固化曲线见图9.5-7。

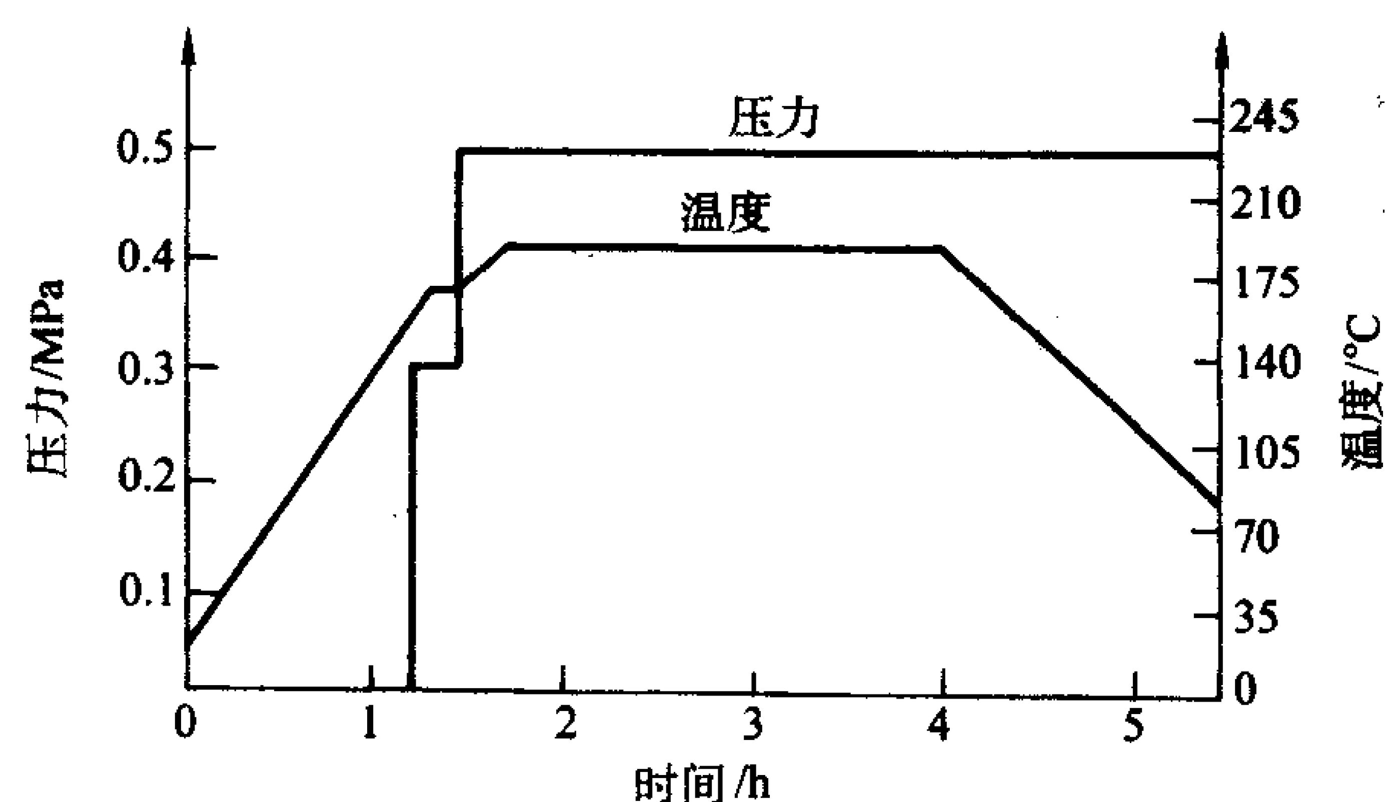


图9.5-7 典型的固化曲线图

2.1.2 CFRP的性能

（1）单向层合板的力学性能

碳纤维单向增强层合板的典型性能数据见表9.5-4。

表9.5-4 单向层合板典型性能数据

（碳纤维体积分数约60%）

性 能	高强度	高模量
0°抗拉强度/GPa	1.90	1.15
0°拉伸模量/GPa	137	200
伸长率/%	1.4	0.6
层间抗剪强度/MPa	90	70
0°抗弯强度/GPa	1.80	1.10
0°弯曲模量/GPa	130	190
0°抗压强度/GPa	1.25	0.70
0°压缩模量/GPa	140	210
密度/$g\cdot cm^{-3}$	1.55	1.63
90°抗拉强度/MPa	50	35
90°拉伸模量/GPa	10	7

当拉伸方向平行于碳纤维方向时，碳纤维增强树脂复合材料层合板断裂时不出现屈服或塑性变形，其模量和强度主要由碳纤维决定。模量通常用下式估计：

$$E = V_f E_f + (1 - V_f) E_m \qquad (9.5\text{-}1)$$

式中，E_f、E_m 分别为碳纤维和树脂基体的模量；V_f 为碳纤维体积分数。

在碳纤维复合材料发展的早期（20世纪70年代初），抗拉强度和抗压强度几乎相等，随纤维强度的提高，树脂韧性的改进，现在抗压强度是抗拉强度的2/3。碳纤维增强热固性树脂复合材料的抗压强度比碳纤维增强热塑性树脂的抗压强度高。

剪切性能是由基体材料决定的。改变纤维类型，不会明显改变复合材料的剪切模量。热塑性基体和增韧热固性树脂制备的复合材料比未增韧热固性树脂复合材料的剪切模量低。

垂直纤维方向的弹性模量也是由基体决定的，碳纤维增强树脂基复合材料断裂前呈线弹性，弹性模量为6～11 GPa。韧性好的热固性树脂和热塑性树脂基体的模量低，其复合材料的模量也较低。高模量碳纤维制备的复合材料比高强度碳纤维制备的复合材料在垂直纤维方向的模量低，是由于模量高的碳纤维各向异性强。

对于单向碳纤维增强的树脂基复合材料，层间抗剪强度主要由基体决定。当界面强度低于基体强度时，则由纤维与基体间的界面强度决定。许多类型的碳纤维及热固性树脂基复合材料的层间抗剪强度为96～127 MPa。

CFRP对冲击损伤非常敏感，尤其是在温度高又比较潮湿的条件下。在冲击条件下，CFRP的应变设计极限值为0.4%。基体韧性越好，吸收的冲击能量也越高。冲击失效方式包括分层、弯曲断裂、穿透。如果冲击短梁、层合板的厚度较大，层间抗剪强度低时易发生分层破坏；如果受冲击的层合板薄、梁的长度较大时，易发生弯曲破坏；冲击物小，但速度高时，易发生穿透破坏。

在金属中，疲劳失效是通过裂纹形成及扩展造成的。在CFRP中，存在许多的纤维－树脂界面，能阻止裂纹进一步扩展。碳纤维复合材料的疲劳极限值可达到静态强度极限的70%～80%，而大多数金属材料的疲劳极限不足静态强度的一半。碳纤维的疲劳性能非常好。在研究CFRP的疲劳性能时，常采用循环应变而不是循环应力。

（2）其他因素对CFRP力学性能的影响

1）温度 随温度升高，基体软化，尤其是温度接近基体树脂的玻璃化转变温度时，由基体决定的一些性能明显下降。在低温下，高分子基体变脆，复合材料的韧性下降。而由碳纤维决定的性能所受影响不大。

碳纤维的抗蠕变性能很好，在同等应力水平下，CFRP的断裂时间比玻璃纤维增强树脂基复合材料（GFRP）高出几个数量级。

2）湿度 CFRP吸收水分是由其基体决定的。当暴露于湿度大的环境中时，碳纤维增重不明显，主要是基体。对环氧树脂基复合材料，饱和时水分重量增加1.5%～2%，对热塑性树脂，如PEEK，吸水量小，约0.4%。在同样条件下对油的吸收要少得多。

研究表明：CFRP吸水后降低了由基体决定的性能，如层间抗剪强度、层面的抗剪强度、横向强度等。而由纤维决定的性能，如轴向模量及强度影响很小。如果吸潮后，没有造成复合材料的永久损伤（如微裂纹），烘干后，所有性能基本恢复。

3）碳纤维的形式

① 多向层合板。在平行纤维方向，多向层合板比单向层合板的模量和强度小。准各向同性CFRP层合板的模量是单向层合板的35%～40%。对高强度碳纤维环氧树脂复合材料，单向层合板的模量和抗拉强度分别为145 GPa和1 750 MPa。对准各向同性层合板：25%、0°，25%、90°，50%、45°，对应的模量和抗拉强度为56 GPa和600 MPa。但对于其他方向的力学性能，多向层合板得到大幅度的提高。

② 短纤维增强。短纤维增强树脂基复合材料中碳纤维的含量远小于连续纤维在CFRP中的比例。因而力学性能不如连续纤维CFRP。

短纤维复合材料的模量可用下式计算：

$$E=\eta_0\eta_1V_fE_f+(1-V_f)E_m \qquad (9.5\text{-}2)$$

式中，η_0表示取向因子；η_1表示纤维的有效性因子。对平面内随机分布的情况，η_0的理论值为0.375，定向排列时，数值较高。纤维的有效性取决于纤维的长度及载荷传递的方式。

③ 碳纤维织物增强。由于织物中纤维存在弯曲，与单向CFRP相比，沿碳纤维方向，模量降低，强度降低。对于编织CFRP，虽然沿纤维方向的抗拉强度降低，但冲击时吸收的能量大大提高，冲击后的抗压强度、疲劳性能仍很好。

（3）CFRP的其他性能

优异的力学性能是促使CFRP推广应用的主要动力，在应用中有时还需考虑其他性能：热性能、导电性能、无磁性、射线穿透性等。

对单向CFRP，沿纤维长度方向导热性好，而垂直纤维方向热导率非常低，因为该方向由树脂基体决定。平行纤维方向的导热性随碳纤维比例和碳纤维石墨化程度的提高而提高。

CFRP的热膨胀系数取决于纤维的种类和应用温度。碳纤维本身的热膨胀系数小并为负值，因而可设计复合材料，使其热膨胀系数在较大的温度范围内接近零。

CFRP沿纤维方向导电性好。同导热性一样，导电性随碳纤维石墨化程度的提高而提高。Springer和Tsai研究了高强度和高模量碳纤维与环氧树脂复合材料的导电性，其数值分别为$4\times10^4\ \Omega^{-1}\cdot m^{-1}$和$6\times10^4\ \Omega^{-1}\cdot m^{-1}$，垂直方向为$6\times10^2\ \Omega^{-1}\cdot m^{-1}$，有明显的各向异性。CFRP的导电性可用于消除静电的应用，也可用于屏蔽电磁干扰。

CFRP有良好的阻尼特性，这一特性使它特别适合于需要减振、停振的场合。

2.1.3 CFRP的应用

碳纤维增强树脂基复合材料主要应用于航空航天领域。空客公司的A380是目前设计的最大的民航飞机，其中的垂直尾翼、水平尾翼、发动机罩、起落架门、翼肋、外侧阻力板等10余个部位采用了CFRP，并且利用了不同的成形工艺：自动铺叠（AFP、ATL）、拉挤成形、RTM和RFI。波音公司最新设计的7E7梦幻飞机也决定首次在客机的关键部位——机翼和机身上应用碳纤维增强树脂基复合材料。军用飞机对于减重几乎是不惜代价的。在新一代战机中，碳纤维环氧树脂基复合材料将占总重量的26%，减重20%～30%。直升机上应用复合材料的比例是所有飞行器中最高的，直升机的机身及关键的旋翼也可应用复合材料。复合材料的应用，减轻了飞机重量，提高了燃油效率，提高了军机的机动性及巡航能力，增加了载弹量。复合材料的使用，使疲劳性能提高，减少了维修。CFRP还用于火箭、卫星、宇宙飞船上。碳纤维增强环氧树脂尺寸稳定性好，特别适合于制备卫星及飞船上的天线。

由于碳纤维复合材料比强度和比模量高，同时有良好的阻尼特性及疲劳性能，因而特别适合制备体育器材，如网球拍、羽毛球拍、高尔夫球杆、钓鱼杆、弓箭、冲浪板、滑雪板、滑雪杖、帆船桅杆、自行车架等，体育用品是碳纤维复合材料的一大市场，1995年，全世界碳纤维的35%用于体育用品上。

近年来，碳纤维开始用于民用建筑上。碳纤维与树脂复合后用于桥梁、烟囱等建筑物的修复和加固、防腐（尤其是耐海水的腐蚀）。这类应用通常使用价格较低的各向同性沥青基碳纤维。

CFRP在汽车、机械、纺织、医疗、信息技术和能源领域都有广阔的应用前景。

2.2 碳纤维增强陶瓷基复合材料

陶瓷耐高温、耐腐蚀、硬度高、耐磨损，但韧性差，易碎裂。陶瓷材料的增韧一直是研究焦点。碳纤维增强陶瓷基复合材料大大改善了陶瓷的韧性，已用在航空、航天、汽车等一些领域。用于高温下的结构复合材料主要有C/C、C/SiC和SiC/SiC三种，C/C复合材料在另一部分专门介绍。

陶瓷基复合材料的加工工艺与传统陶瓷相比有非常明显的不同。以下简要介绍碳纤维增强陶瓷基复合材料的一些加工方法。

2.2.1 陶瓷基复合材料的加工

（1）化学气相渗透（CVI）

化学气相渗透过程中使适当的气体和载气混合，在1 kPa左右、一定的温度下使气体裂解。由于裂解温度不高（与陶瓷材料制备温度相比），而且在化学气相渗透过程中不存在收缩造成的应力，因而该方法制备的陶瓷基复合材料的力学性能优异。用CVI方法制备的陶瓷基体除碳之外，最重要的就是SiC，通常采用的原料气体为$CH_3SiCl+H_2$。其他一些比较重要的陶瓷基体有氮化物（如BN，CVI用的原料气体为$BX+NH_3+H_2$，其中X＝Cl、F）、硼化物（如TiB_2，CVI用的原料气体为$TiCl_4+BCl_3+H_2$）、氧化物（如ZrO_2，CVI用的原料气体为$ZrCl_4+CO_2+H_2$；Al_2O_3，CVI用的原料气体为$AlCl_3+CO_2+H_2$）。几乎所有的陶瓷基体都可以用CVI的方法制备。

在沉积陶瓷基体之前，用化学气相沉积方法在纤维周围制备热解炭、BN、热解炭＋SiC或BN＋热解炭的复合涂层，作为纤维与陶瓷基体之间的界面。该界面可使基体中产生的裂纹改变方向，从而有效地保护纤维，提高陶瓷基复合材料的使用性能。

生产中采用的CVI工艺通常为等温等压CVI。在沉积过程中，由于表面沉积速率高于工件内部，在工件整体密度还较低的时候，表面已经结壳，阻碍了沉积气体渗透至工件内

部，因而需要中断沉积，机械加工去除表面结壳，打开孔隙继续沉积。通常需要中断多次才可以达到要求的密度，具备一定的力学强度。但等温等压 CVI 工艺周期长，为此人们又开发了一些速度快的沉积工艺：温度梯度、压力梯度、温度梯度 + 压力梯度复合沉积工艺等。它们与等温等压 CVI 的对比示意图见图 9.5-8。

温度梯度沉积过程中工件一侧的温度远高于另外一侧，因而沉积在高温一侧进行，随着沉积后样品的热导率升高，高温区向低温区一侧移动，最后使低温侧的温度也升高，该部分的沉积最后进行。该过程由于沉积方向由一侧向另一侧定向移动，中间过程不需机械加工。由于温度梯度工艺采用的温度比等温等压情况下的温度高出许多（通常高出 200℃ 左右），因而沉积时间大大缩短。在温度梯度沉积过程中，工件可放入液相中也可放入气相中。

在压力梯度 CVI 过程中，工件处于等温环境中，沉积气体由工件的一侧以一定的压力强制流过工件内部，因而最大限度地解决了等温等压 CVI 过程中遇到的扩散问题，同时也提高了沉积气体的转化利用效率，但由于进气端压力高，进气端沉积的速率比较快，也存在结壳问题。

温度梯度 + 压力梯度的复合 CVI 工艺则充分利用了温度梯度和压力梯度的共同优点，沉积速率快，沉积气体的利用效率高。此外，还有其他一些 CVI 方法，比如：压力脉冲 CVI、等离子 CVI、催化 CVI 等。在实际生产过程中，由于等温等压 CVI 制备的材料微观组织结构易于控制，性能理想，而且在沉积室中可同时放入不同尺寸、形状各异的工件，适合大规模生产，因而该工艺仍然是各大生产厂家广泛应用的主要方法。快速沉积工艺对工件的工装要求比较高：温度梯度要求工件中存在足够的温度梯度，压力梯度需要保证高温下的密封，压力脉冲对炉体的设备及控制要求非常严格。快速沉积工艺的生产规模比较小，微观组织结构不易控制，因而应用受到了一定程度的限制。

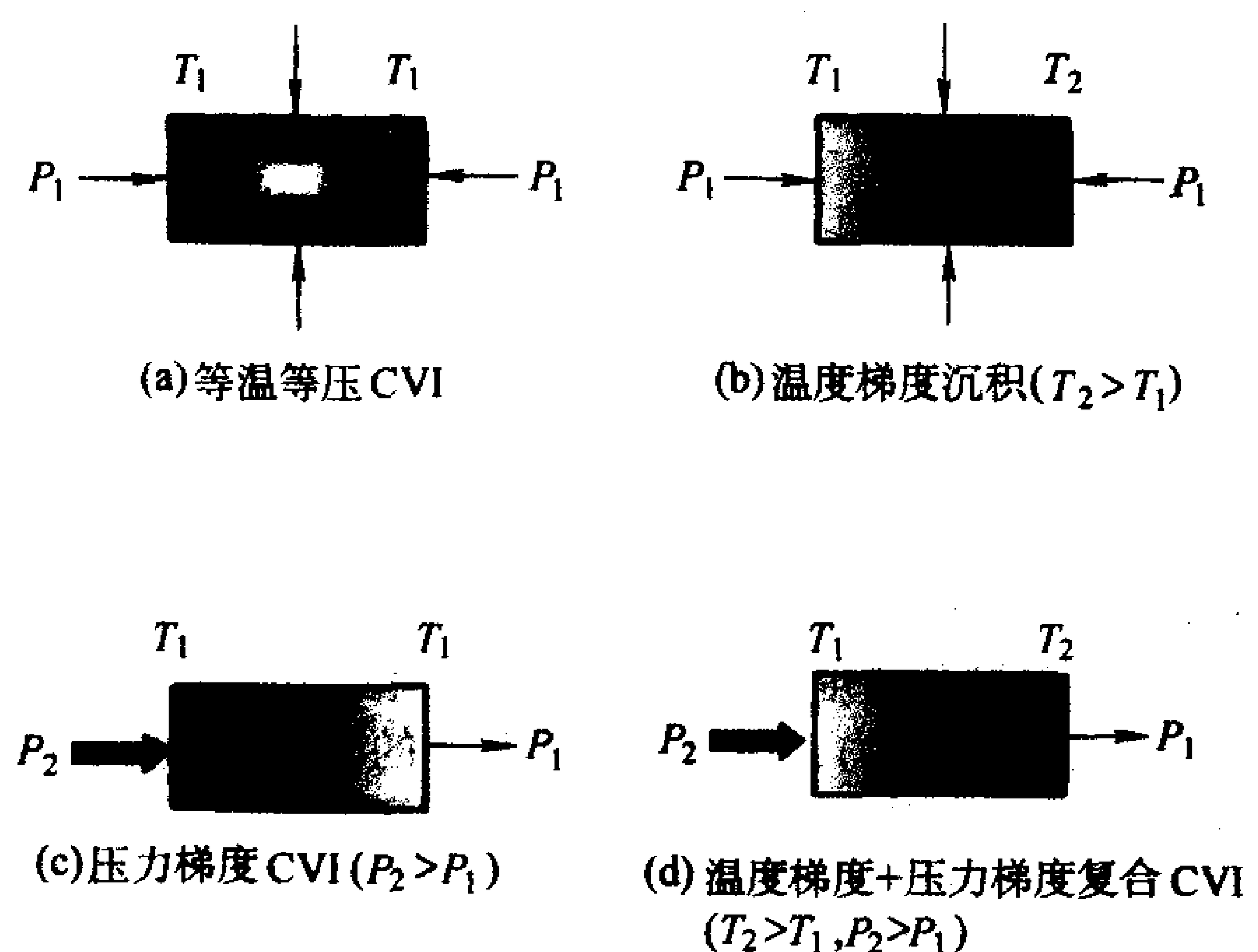


图 9.5-8 快速沉积与等温等压沉积的对比示意图

（2）熔体渗透/反应工艺

应用该方法比较成功的是制备 C/SiC 复合材料。碳纤维（短纤维或连续纤维，也可以是毡或织物）与树脂混合（树脂中可加入 Si 的微粉），成形后炭化得到多孔的碳/碳复合材料。在真空环境（真空度 < 10^4 Pa）、1 500 ~ 2 100℃ 下，熔化的 Si 通过毛细作用渗透到碳/碳复合材料的孔隙中，Si 与复合材料中的基体碳发生化学反应，反应时间为 15 ~ 60 min。熔化的 Si 与部分基体碳形成 SiC，而碳纤维不参与反应。最终基体中 SiC 为 50% ~ 60%，Si 为 20% ~ 40%，残余的碳为 10% ~ 20%。

（3）高分子裂解工艺（PIP）

在 PIP 工艺过程中，碳纤维预成形体浸入高分子溶液中，比如聚硅烷、聚碳硅烷、聚硅氧烷、聚氮硅烷等，在高温下裂解，得到需要的陶瓷基体。高温裂解过程中，产生许多小分子，因而收缩出现孔隙。材料密度低时力学强度差，因此通常需要循环浸渍三次以上以达到一定的密度，确保需要的力学性能。为减少工件的收缩，可选用陶瓷产率较高的高分子原料，也可在高分子溶液中加入陶瓷微粉（比如 SiC 微粉）。

还有其他一些方法获得陶瓷基体，如粉末冶金法，把不连续纤维与陶瓷颗粒混合压制成形，烧结。溶胶 - 凝胶方法（Sol - Gel）则是利用金属有机物水解得到溶胶，加热固化产生凝胶，与传统的陶瓷加工工艺相比，其加工温度较低，但由于制品不够致密，力学性能较差，因而应用有限。

2.2.2 陶瓷基复合材料的性能及应用

碳纤维增强陶瓷基复合材料既具有陶瓷材料的一些特性又具有碳纤维材料的强度和韧性。碳纤维增强的 SiC 基复合材料是除碳/碳复合材料之外最重要的高温结构复合材料。不仅用于宇宙飞船、航天飞机、卫星等尖端领域，也已开始批量用于汽车等领域，并有望大规模应用。

渗透熔化 Si 的工艺，由于周期短，成本低，应用前景比较广阔。

C/SiC 复合材料的密度通常低于 2.7 g/cm^3。模量为 240 ~ 260 GPa，强度为 140 ~ 210 MPa。线胀系数低：20 ~ 1 000℃，线胀系数为（1.5 ~ 4.1）$\times 10^{-6} K^{-1}$。沿碳纤维方向的热导率可达 135 W/（m·K）。比热容大：（0.6 ~ 1.6）J/（g·K）。耐腐蚀、耐氧化、耐磨损、耐高温（可达 1 350℃）、耐热冲击、硬度高、尺寸稳定性好、无老化及蠕变效应。该复合材料至 1 350℃都具有高的力学强度及断裂韧度，其断裂应变为（0.05 ~ 0.8）%。

C/SiC 的应用领域主要包括以下几个方面：

① 航天飞行器的热防护，如 X - 38 飞行器的鼻锥、机翼前缘等；

② 用于高温燃烧场合，如火箭喷管；

③ 汽车刹车；

④ 能源技术（比如热交换器）；

⑤ 化工高温腐蚀领域；

⑥ 国防领域，比如用 C/SiC 制造装甲；

⑦ 光学系统，C/SiC 耐热冲击，尺寸稳定性好。

碳/碳复合材料在飞机、F1 赛车、高速火车等高速、高能极端场合下的刹车应用性能优异。碳/碳复合材料价格昂贵，抗氧化性能差，刹车能量低时的效果不理想。碳纤维增强 SiC 陶瓷基复合材料由于比碳/碳复合材料加工周期短，在汽车刹车领域有望大规模商业化生产。C/SiC（或称为 C/C - SiC）刹车材料摩擦系数高而且稳定，与温度和气候环境关系不大。与传统的灰铸铁制动材料相比，减重约 65%。C/SiC 复合材料有优异的耐磨性和耐腐蚀性，可使刹车材料的寿命达到轿车的使用寿命（30 × 10^5 km）。目前已用于 PORSCHE 和 CHRYSLER 几种高性能轿车上，该复合材料也可以用于高速火车。如果 C/SiC 材料的价格进一步下降，它的应用范围将会更加广泛。

2.3 碳纤维增强金属基复合材料

碳纤维增强金属基复合材料可提高金属的比强度和比模量，减少金属的热膨胀系数。用于复合材料的金属常选较轻的金属、合金或金属间化合物，主要是铝、铜、钛、镁，它们的合金和金属间化合物。金属基复合材料采用的碳纤维有连续碳纤维及不连续碳纤维。

由于碳纤维与金属基体之间易发生化学反应，而且碳纤维与金属基体两者的电极电位差别较大，在湿度大的环境下易产生原电池腐蚀，因而碳纤维增强的金属基复合材料的应

用相对来说受到了极大程度的限制。

2.3.1 金属基复合材料的加工

连续纤维增强 MMC 中纤维承担绝大部分载荷，基体材料可选择韧性比较好的金属或合金，对韧性的要求比对强度的要求高。不连续纤维增强的 MMC，由基体控制强度。基体的选择常需要较高的强度。

纯铝的密度约为 2.7 g/cm³，熔点为 660℃。与其他金属基体相比熔点低，加工相对比较容易。以铝及其合金为基体的 MMC 的应用最广。近年来，对金属间化合物基体的研究增多，金属间化合物密度低、熔点高，高温强度好，但韧性差。

应考虑增强纤维与基体之间在加工及使用过程中发生的化学反应，热膨胀系数不一致导致的热应力。在 MMC 的加工过程中需尽量减少对增强纤维的破坏，以保证纤维的增强作用。改善基体与纤维间的润湿性可提高两者间的结合强度。纤维的取向和间距也影响 MMC 的性能。

对 MMC 的加工来说，涂层非常关键，它有以下作用：

① 阻止基体金属的扩散，并防止基体与纤维之间的化学反应；

② 阻止纤维与纤维之间的直接接触；

③ 提高基体与纤维之间的润湿性；

④ 减弱基体与纤维间的热应力及应变集中；

⑤ 在加工过程中保护纤维。

有许多方法可用来制备涂层，尤其是对连续长纤维，可采用化学气相沉积（CVD）、物理气相沉积（PVD）、电镀、喷涂等方法。

MMC 的加工方法有许多，可分为两类：液相加工方法和固相加工方法。以下介绍一些比较常用的方法。

（1）浸渗法

采用浸渗法时，温度应在基体金属的熔点以上，低熔点金属基体比较适合该类方法。熔化的金属靠毛细作用渗透，速度缓慢，而且渗入高度受液固两相之间表面张力差、熔体黏度、纤维间隙大小等许多因素的影响，该方法很难制备较大体积的工件。在真空的辅助作用下，浸渗速度快，溶液和纤维接触时间短。通常纤维与金属的润湿性不好，靠压力（液压或气压）可充分渗透多孔的碳纤维预成形体。在挤压渗透情况下，增强纤维可以是连续长纤维也可以是不连续纤维。增强纤维的体积含量因使用条件的不同而不同，为 10%～70%。在挤压铸造过程中，先施加较小的压力，在不损伤纤维的基础上使熔化的金属渗入纤维预制体中。渗透结束后，再施加较大的压力减少液体金属凝固时收缩产生的孔隙。无孔隙的金属基复合材料具有优异的力学性能。

（2）固态扩散法

在固态扩散结合工艺中，金属基体常采用箔状（通常为 0.1 mm 厚）、带状或丝状，或者把基体金属作为纤维的涂层，这可以通过气相沉积如电子束或物理气相沉积，也可通过等离子喷涂在纤维表面得到较厚的基体金属涂层。

按需要确定纤维的间隙和纤维的取向，并与基体金属，如箔片分层排列，得到一定的厚度。最后在垂直层面的方向施加高压，同时保持较高的温度使原子扩散，这一过程在真空中进行。

（3）粉末冶金

粉末冶金适合不连续纤维增强 MMC。在加工过程中基体金属和增强体的粉末混合加入到模具中，冷压使粉末紧密接触，然后加热至接近金属的熔点，保证金属中产生明显的原子扩散。也可以在粉末混合后，热压或热等静压（HIP）以获得高密度。由于混合过程中不连续的增强相易于结块，因而均匀混合是该工艺的关键。

（4）搅拌铸造

该工艺适合不连续纤维增强 MMC。在搅动金属熔体的过程中，不断加入增强相，在熔体冷却的过程中不断搅拌，直至金属熔体呈半固体状态，能够固定住增强相，并比较均匀地分布。进一步的冷却时就不再需要搅拌。

上述工艺分别适合不同的碳纤维类型和金属基体，人们仍在不断完善发展并探索新的加工方法。

2.3.2 金属基复合材料的性能

MMC 中碳纤维的加入可提高金属的比刚度、疲劳强度和耐磨性，降低热膨胀系数，降低密度。与其他复合材料相比 MMC 在性能上有许多不同点：MMC 比 CMC 或陶瓷的韧性和延性好；MMC 耐温比高分子好，但比陶瓷和 CMC 差。

连续及不连续碳纤维增强金属基复合材料的性能见表 9.5-5 及表 9.5-6。

表 9.5-5 宇航用单向连续碳纤维增强金属基复合材料的性能

性能	铝基 MMC	镁基 MMC
碳纤维体积分数/%	42.2	43
密度/g·cm⁻³	2.5	1.97
比热容/J·g⁻¹·K⁻¹	0.812	0.795
平行纤维方向性能		
弹性模量/GPa	342.5	323.8
抗拉强度/MPa	905	710
热导率/W·m⁻¹·K⁻¹	320	189
CTE/10⁻⁶K⁻¹	-0.49	0.54
垂直纤维方向性能		
弹性模量/GPa	35.4	20.7
抗拉强度/MPa	25	22
热导率/W·m⁻¹·K⁻¹	72	32

表 9.5-6 不连续碳纤维增强铝基复合材料的性能
（MMCC 公司）

性能	MetGraf™ 4-230	MetGraf™ 7-200
热导率/W·m⁻¹·K⁻¹	x-y 230	x-y 200
	z 120	z 125
比热容/J·g⁻¹·K⁻¹	0.88	0.90
密度/g·cm⁻³	2.40	2.45
CTE/10⁻⁶K⁻¹	x-y 3.0～5.0	x-y 6.5～9.5
	z 24	z 24
抗拉强度/MPa	x-y 103.4	x-y 93
	z	z 38
弹性模量/GPa	98.2	88.7
抗弯强度/MPa	186.0	158.5
抗压强度/MPa	202.6	202.6
压缩时的屈服强度/MPa	109.6	109.6
电阻率/μΩ·cm	—	6.89

气相生长碳纤维的导热性很好，热导率为 1 950 W/（m·K），用它制备的铝基复合材料的热导率可达到 642 W/（m·K），其中气相生长碳纤维的体积分数为 36.5%。

碳纤维增强金属基复合材料密度低、刚度及强度高、导

热、导电，已成功地用于宇航领域的一些部件。

2.3.3　金属基复合材料的应用

哈勃太空望远镜两侧高增益天线的导波杆（4.3 cm×8.6 cm×2 m）需要足够的强度支撑天线，并传输天线至飞船的无线电信号。该部件要求热膨胀系数低，尺寸稳定性好，具有良好的导热、导电性能，不放气，同时抗氧化抗力强。树脂基复合材料不能满足该要求。目前使用的材料为P-100碳纤维，体积分数为42%，基体为6061铝合金的复合材料，采用固态扩散结合的加工方法。该金属基复合材料密度低，比强度和比模量高。

石墨纤维增强镁基复合材料可用作桁架结构，采用丝束缠绕加真空辅助铸造工艺，制备管材，然后再搭建成需要的构架。

对于电子工业领域，随器件功率密度增加，需要减小甚至消除材料热膨胀系数不一致引起的热应力，同时要求材料有很好的散热能力。不连续碳纤维增强金属基复合材料，具有密度低、导热性好、比模量高、热膨胀系数低、减震性能好、无磁性、无毒、易于机械加工的特性，可应用于电子封装、计算机精密运行及控制部件、功率半导体器件等。

随生产技术的逐渐成熟，MMC的应用将逐渐扩大。

2.4　碳/碳复合材料

石墨材料高温力学性能好，导电、导热、耐腐蚀、无毒、有自润滑性，因而被广泛用作电极、电刷、坩埚、铅笔芯及一些耐腐蚀耐高温部件等。但多晶石墨材料脆性大，给设计、加工及应用带来了一些限制。

碳/碳复合材料是以碳纤维增强的碳基复合材料。碳/碳复合材料不仅具有石墨、碳材料的优异性能，而且极大地改善了韧性。碳/碳复合材料最早于20世纪50年代用于宇宙飞船的热防护，目前广泛用于飞机刹车盘及固体火箭发动机的喷管，并在其他领域推广应用。但碳/碳复合材料生产周期长，价格昂贵，而且抗氧化性能差。

2.4.1　碳/碳复合材料的制备

碳/碳复合材料的制备有两个主要步骤：首先是制备碳纤维预成形体，然后是致密化处理。

（1）碳纤维预成形体的制备

由于使用过程中受力的复杂性，单向碳纤维增强的碳/碳复合材料很难适应实际需要。多层连续纤维以不同角度叠层，或用炭布叠层，可改善平面方向的各向异性。这类制品由于垂直方向缺少增强纤维，因而层间抗剪强度差。为提高层间抗剪强度，可采用针刺或缝缀工艺获得垂直方向的纤维，由于引人的第三向纤维数量少，因而层间抗剪强度的提高并不特别显著。三维极向编织及三维正交织物可使三向纤维含量接近一致，最终得到的碳/碳复合材料制品呈各向同性，但目前该类制品的价格极其昂贵。针对不同的应用场合，碳纤维可选择PAN基碳纤维、中间相沥青基碳纤维或rayon基碳纤维。生产中也经常采用PAN预氧化纤维，在制备成二维或三维的毛坯后再炭化处理成碳纤维预成形体。

连续碳纤维束（3K、6K等）浸上树脂后，切短至10～40mm，模压固化成形、炭化。经反复浸渍或化学气相沉积后得到碳/碳复合材料制品，由于切短纤维基本上沿平面排列，因而第三向的性能也比较弱。

（2）致密化处理

化学气相渗透（CVI）和液相浸渍是碳/碳复合材料致密化的两个主要途径，见图9.5-9。

在化学气相渗透工艺中，烃类气体和载气（H_2、N_2、Ar）混合导人放有工件的真空沉积炉中（1 000℃左右），压力为1 kPa左右，烃类气体（天然气、甲烷、丙烯等）在高温下裂解（如：$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$），炭沉积在碳纤维的表面，裂解过程中产生的废气由真空泵排出炉体。在沉积过程中，温度高、烃类气体的分压高、气体流量大则沉积速率快。工件表面沉积速率高于内部的沉积速率，导致表面结壳。因而不得不加工去壳，打开孔隙继续沉积，通常需反复多次才可达到最终要求的密度。通常等温CVI的沉积时间在1 000 h以上。

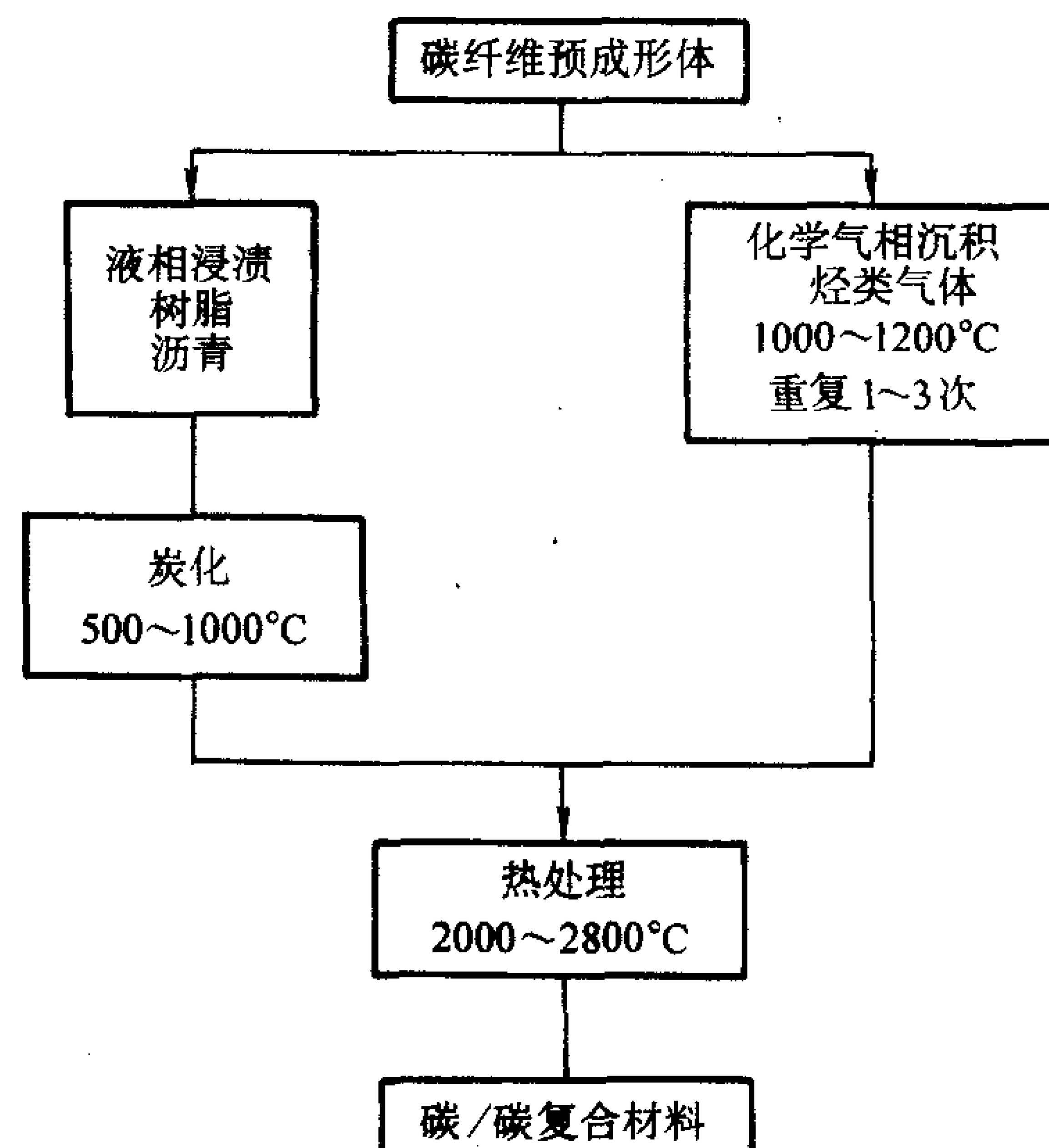


图9.5-9　碳/碳复合材料的生产流程

为减少沉积时间，可采用快速沉积工艺。压力梯度CVI通过改善气体在工件内部的扩散性能，提高气体的利用效率，加快沉积速率。温度梯度沉积由于采用比等温CVI高的沉积温度及确定的沉积方向（由高温一侧推向低温一侧），避免了结壳，也大大提高了沉积速率。有时也将压力梯度与温度梯度结合。

虽然一些快速沉积工艺可大大缩短沉积时间，但对工件的形状、尺寸有限制，工装复杂，组织结构不理想、最终制品的密度偏低。等温等压CVI虽然周期长，但不同形状、尺寸的工件可同时沉积，而且炉体可做得较大，工艺控制相对简单，组织结构均匀，可得到理想的沉积炭组织，可比较方便地控制最终的密度。

化学气相沉积炭分为各向同性炭、光滑层（SL）及粗糙层（RL）沉积炭。偏光光学显微镜是分辨这些组织的最简易方法。粗糙层沉积炭光学各向异性最强，消光角度大于18°，光滑层沉积炭的消光角度为4°～18°，各向同性沉积炭的消光角度小于4°。粗糙层沉积炭石墨化程度高，力学性能和热学性能好，是通常最希望得到的组织结构。沉积炭的组织与温度、压力的关系比较密切，但研究结果却不一致，这是由于沉积炭不仅与温度、压力有关，而且与气体流量、气体的种类、碳纤维的表面状况等许多因素有关。

液相浸渍是碳/碳复合材料致密化的另一重要途径。可以浸树脂或者沥青。酚醛树脂的残炭率高达60%以上，是经常采用的树脂。为获得需要的密度，需反复浸渍、炭化。树脂炭同气相沉积炭不同。气相沉积炭适于填充微孔，而树脂炭则适于填充碳纤维束间大的孔隙。为提高树脂的浸渍效果，可采用预抽真空，然后注人树脂加压浸渍。沥青在常压下炭化时残炭率低，如果在压力下炭化，则残炭率有很大的提高。在高压下（如100 MPa）浸渍沥青并炭化可减少重复浸渍的次数，而获得较高的制品密度。

同树脂炭相比，沥青炭石墨化程度高，导热性好。化学气相沉积通常只适合厚度几厘米之内的工件，液相浸渍则更适合厚度大的制品，但化学气相沉积得到的性能更好。

（3）高温热处理

高温热处理的典型工艺是在氩气保护气氛中于2 500℃

处理2 h。高温处理虽然降低了制品的强度，但可减少碳/碳制品中的杂质，提高导热性及抗氧化性，降低了制品的硬度，利于机械加工，也有利于进一步的致密化处理提高密度。

(4) 防氧化处理

在氧化气氛中，当温度超过500℃时，碳/碳复合材料产生明显的氧化，需要根据不同的使用条件采取不同的防氧化措施。

低温下（<1 000℃）防护时，浸渍、涂刷磷酸、磷酸盐、硼或含硼化合物等防氧化剂，再经适当的热处理就可达到要求。通过降低碳/碳复合材料的氧化活性可减缓氧化速率。氧化硼通过形成玻璃态薄膜也可很好地保护碳/碳复合材料。

在较高温度下，常采用涂层防护。涂层与基体材料应有良好的结合强度，涂层不仅要求耐氧化，而且比较致密能显著减缓氧化性气体的渗透速率。

通常采用热膨胀系数与碳/碳复合材料比较接近的以SiC为主的防护，SiC由化学气相沉积、化学气相渗透或Si与基体碳的化学反应形成。致密的SiO_2薄膜可非常有效地隔离氧，为此可通过TEOS在SiC涂层或碳/碳复合材料上制备SiO_2薄膜。Si_3N_4也是一种比较好的高温涂层材料。SiC、Si_3N_4涂层的使用温度不能超过2 000℃。

高温涂层也可采用贵金属、难熔金属。Pt、Ph和Ir耐氧化，而且致密，它们的熔点分别为1 772℃、1 965℃、2 410℃。Ir/Re复合涂层可应用到2 000℃以上的高温。

在低温至高温不断循环的情况下，由于热膨胀系数的差异，涂层会产生裂纹，造成氧化。因而加入低熔点、低黏度的封孔剂（如B_2O_3）可有效修补高温涂层产生的裂纹，从而在较大的温度范围内有效地减少氧化。

单一的涂层有时很难满足防氧化的需要，为此人们开发了多层防氧化系统，每层的作用不同。

2.4.2 碳/碳复合材料的性能

碳/碳复合材料与石墨一样，高温力学性能很好，碳/碳复合材料在2 000℃以上仍具有其室温强度，但与石墨相比，其强度尤其是韧性得到了大幅度的改善，见表9.5-7。

表9.5-7 碳/碳复合材料与石墨的性能对比

性能	温度/℃	A	B	C	G
密度/$g\cdot cm^{-3}$		1.68	1.77	1.57	1.76
弹性模量/GPa		13.5	26.3	17.0	10.5
抗弯强度/MPa		65.7	96.9		39.6
抗拉强度/MPa	室温	35.7	55.4	68	28
	30	800	43.4	65.4	88
	37	1 600	42.0	50.4	102
	44	2 400	62.7	83.0	111
断裂韧度/$MPa\cdot m^{1/2}$	室温	2.96	3.44	4.0	0.8
	0.8	800	2.82	3.58	5.5
	1.0	1 600	4.64	6.75	6.1
	1.0	2 400	5.30	12.9	7.0
热扩散/$mm^2\cdot s^{-1}$		62.4	56.6		48.0

注：表中A、B、C分别表示沥青基、PAN基及rayon基碳纤维增强的碳/碳复合材料，G表示石墨。

三维增强的碳/碳复合材料在拉伸时出现伪塑性断裂的特征，说明三维增强的碳/碳复合材料有非常好的韧性。碳纤维预成形体的类型不同，性能表现出明显的不同。碳/碳复合材料的强度与碳纤维的方向有密切的关系，见表9.5-8。

表9.5-8 碳/碳复合材料不同方向上的强度 MPa

类型	x方向	y方向	z方向
单向纤维增强（x方向）	770	25	25
二维增强（x-y平面）	330	330	25
三维增强（x:y:z=2:2:3）	175	175	250

碳/碳复合材料热导率与密度、孔隙率、碳纤维的含量、排列方向、基体碳的结构、热处理温度及测试温度等有关。密度极低（小于0.2 g/cm^3）时，热导率低，可作为高温保温材料。通常碳/碳复合材料的密度大于1.70 g/cm^3，热膨胀系数小、比热容大、热导率高，具有优异的耐热冲击能力。

碳/碳复合材料耐酸（除几种强氧化性酸及其混合物）、碱及有机物的腐蚀。碳/碳复合材料在还原性气氛中使用可超过2 000℃，甚至达到3 000℃。但碳/碳复合材料在氧化气氛中500℃以上明显地氧化，因而长时间在高温氧化性气氛中使用时需进行防氧化处理。

碳/碳复合材料的一个重要性能是其在高速制动下有优异的摩擦性能，与粉末冶金飞机刹车盘相比，重量轻、寿命长。

2.4.3 碳/碳复合材料的应用

碳/碳复合材料最早于20世纪50年代用于航天飞行器高温部位的热防护。目前，碳/碳复合材料的主要应用是飞机刹车材料。与钢刹车材料相比，密度低、比热容大、高温强度高、刹车效果比较理想，使用寿命长。1976年，协和飞机成为第一种使用碳刹车盘的客机。军机对减重的要求更加迫切，因而碳/碳刹车盘的应用比民航客机更早、范围也更广。碳/碳复合材料中约81%用于飞机刹车，18%用于火箭发动机。

多个静盘与动盘相互摩擦从而使飞机减速。碳/碳复合材料特别适合高速、大能量下的刹车制动。碳/碳飞机刹车盘的预成形体主要分为三类：炭布叠层、短纤维模压成形和炭毡。碳纤维平行方向的摩擦性能好，因而飞机刹车盘中碳纤维以平行方向为主。对于炭布叠层和炭毡预成形体，基体碳主要是化学气相沉积炭。短纤维模压成形刹车盘的基体碳是树脂炭和少量的化学气相沉积炭。炭布叠层是早期采用的方案，由于炭布价格昂贵，刹车盘层间抗剪强度差，应用地越来越少，短纤维模压成形的刹车盘力学性能不理想，炭毡刹车盘的应用越来越多。

碳/碳刹车盘的生产主要集中在美国的B.F.Goodrich、Honeywell Aircraft Landing Systems、ABS（Aircraft Braking Systems Corporation），法国的Messier-bugatti和英国的Dunlop Aviation等5家公司。它们供应Boeing、Airbus、各种型号支线机、军机所需的绝大部分碳/碳刹车盘。碳/碳复合材料还用于F1赛车、高速火车的刹车和离合器。

今后碳/碳刹车盘在以下几方面仍需进行深入研究：

① 提高生产效率，降低成本，包括扩大生产规模、采用先进的快速沉积工艺；

② 更有效的氧化防护；

③ 进一步提高碳/碳刹车盘的强度、延长使用寿命、改善摩擦磨损性能。

固体火箭发动机的喷管是碳/碳复合材料另一个重要的应用领域。由于承受高温气流的冲蚀，对材料的要求极为苛刻。

此外，碳/碳复合材料还可用作热压模具、生物医用材料、高温炉的保温及工装附件。在玻璃制造、半导体、能源等领域也有应用。

碳/碳复合材料价格高、抗氧化性能差是限制碳/碳复合材料应用推广的不利因素。如果有效解决碳/碳复合材料存在的问题，则碳/碳复合材料可在更大的范围内替代多晶石墨，并开发出新的用途。

编写：张保法（北京航空材料研究院）

第6章 人工金刚石及金刚石薄膜

1 金刚石和人工合成金刚石

金刚石（俗称金刚钻或钻石）是目前自然界中最硬的矿物，号称世界“硬度之王”。金刚石是非常稳定的矿物，具有一系列特殊的物理、化学性质，使之成为现代许多工业中不可缺少的矿物原料，在工业上得到了广泛的应用。

1.1 金刚石的分类

金刚石可分为天然金刚石和人造金刚石两大类。天然金刚石根据其物理性质（主要是光学、热学和电学性质）的不同可分为Ⅰ型和Ⅱ型，每个类型又可进一步分成a、b两个亚类。Ⅰ型和Ⅱ型金刚石不同的原因主要是由于杂质氮含量的不同，并且以不同的形式存在。Ⅰ型金刚石中氮含量可高达0.25%，Ⅱ型金刚石中氮含量不高于0.001%。

$Ⅰ_a$型是金刚石最通常的形式，绝大部分天然金刚石（98%）属于这一类型。它包含较多的杂质氮，其含量约为0.1%~0.2%。氮原子以非顺磁的小片体状态存在于金刚石的晶格中，由于这些小片体的存在，降低了金刚石热导率等物理性质。

$Ⅰ_b$型金刚石在自然界中很稀少，绝大部分人工合成金刚石属于这一类型。$Ⅰ_b$型金刚石也含氮，但量少且以分散的顺磁方式存在于晶格中，使晶体带有黄琥珀色。

$Ⅱ_a$型金刚石大约占天然金刚石的2%。杂质氮在晶体中是弥散分布的，使此类型金刚石具有特别的解理性质，并提高了光学性能和热学性能。

$Ⅱ_b$型金刚石在自然界中非常稀少，它具有半导体性质且具有标准的蓝色，很容易辨认。使$Ⅱ_b$型金刚石具有半导体性质的原因无疑是分散的杂质的存在，一般认为掺杂硼可人工合成半导体金刚石。

1.2 金刚石的形态及结构

金刚石的晶体形态取决于金刚石的结晶构造和其生长过程中的物化环境。常见的晶体形态有八面体，四面体，六面体，四六面体，四角三八面体，棱形十二面体，立方体等。其中以八面体和十二面体最为常见。除了平面晶体外，还有浑圆状的晶体，如凸八面体，凸十二面体，凸六面体，以及由这些单晶构成的双晶或聚晶。

金刚石是由碳原子作有规律排列组成的晶体，它属于等轴晶系，其晶体构造的空间群为Fd3m。金刚石的原子晶格属于面心立方格子，晶体内部构造具有高度的对称性排列规律。其单位晶胞的棱长 $a = 0.356$ nm，单位晶胞的原子数为8。原子位置为（0 0 0），（0 1/2 1/2），（1/2 0 1/2），（1/2 1/2 0），（1/4 1/4 1/4），（1/4 3/4 3/4），（3/4 1/4 3/4），（3/4 3/4 1/4）。其晶体结构如图9.6-1所示。

1.3 金刚石的基本性质

硬度与强度：金刚石是自然界中已知的最硬的物质，莫氏硬度为10级，显微硬度为10 000~10 100 kg/mm²。它的绝对硬度是石英的1 150倍，刚玉的150倍，碳化硅的2~3倍，硬质合金的6倍。金刚石不同的结晶形态晶面硬度不同，八面体的晶面硬度大于十二面体的晶面硬度，十二面体的晶面硬度大于立方体的晶面硬度。对同一金刚石，不同的方向硬度也不同，这是金刚石的异向性。微量元素的加入也会显著改变金刚石的硬度，如Cr的加入会大大降低金刚石的硬度，而N的混入会大大提高金刚石的硬度。金刚石的弹性模量极大，约为980 GPa。抗压强度为13 GPa，抗拉强度约为3.4 GPa。此外，金刚石也比较脆，抗冲击性能差。在受到突然冲击的情况下，某些金刚石晶体容易劈裂，这与一系列的因素有关，如存在大的内应力、裂纹和缺陷等。在产生很大应力的情况下，晶体甚至能沿滑移面自己劈开。

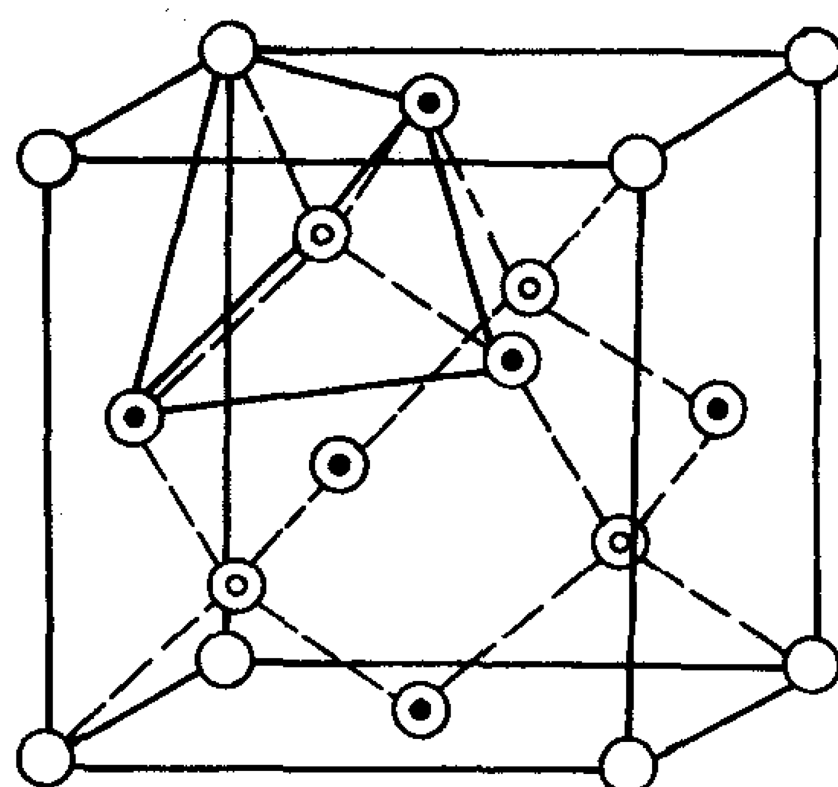


图9.6-1 金刚石晶体结构图

热性质：金刚石的熔点在3 000℃以上，其热导率是已知材料中最高的，室温下为2 000 W·m⁻¹·K⁻¹，大约是铜的5倍。不同温度下，金刚石的热导率是不同的，并且金刚石晶体的热导率具有各向异性，晶体中等温面的形状是旋转椭圆体，或者可能是三轴椭圆体。金刚石的热膨胀系数小，且与温度成正比关系，随温度的升高而增大。

解理与断口：金刚石具有平行八面体晶面的中等解理和平行菱形十二面体晶面的不完全解理。沿解理方向较易形成细小的裂隙，当解理裂隙出现很多时，金刚石的质量就变得较差，容易破碎。破碎时的断口形状一般为参差状、阶梯状、贝壳状等。

光学性质：金刚石是透光性能最好和透光波段最宽的材料，从紫外光到可见光以及红外光（除2~6 μm处吸收外）的波段内其透光性都很高，还能透过X射线和微波。金刚石和其他透明矿物一样，对不同光线具有不同的折射率（红光2.402，黄光2.417，绿光2.427，紫光2.465），总的内反射角为24°24′，并具有很高的色散性能（即把白光分成单色光的性能），由于它的折射率（$n = 2.40 \sim 2.48$）和色散（0.063）比其他透明矿物大得多，因此具有光彩夺目的金刚光泽和鲜艳的色彩。

电学性质：金刚石的禁带宽度是5.5 eV，大约是硅的5倍，是一种良好的绝缘体。在室温时的电阻率很大，约为10^{13} Ω·cm。金刚石电学性质中最大的特点是它的可掺杂性，通过适当的掺杂可使金刚石获得半导体材料的性能。

化学性质：金刚石的化学性质稳定。纯氧中当温度达到700~780℃时开始燃烧，在空气中不断加热至850~1 000℃时方可燃烧。在真空中，800~1 700℃仅在结晶表面的薄层有石墨化，内部无变化；在惰性气体中，温度高达1 700℃以上时，整个结晶体才迅速发生石墨化，最后成为石墨粉末。石墨化开始温度随结晶体而异，约在1 600~1 800℃之间。金刚石在室温下几乎不与酸、碱等物质发生作用，只是在高温下会受到一些金属溶液和高温气体如氧、一氧化碳、二氧化碳、氯等的侵蚀。

1.4　人工金刚石

因为金刚石在许多方面有良好的性能，因此得到了极为广泛的应用，人们对金刚石的需求量与日俱增。金刚石市场的供不应求吸引了大批研究者在关于金刚石合成机理方面进行大量研究，并研究成功了许多合成方法。

1.4.1　金刚石的人工合成方法

目前人工合成金刚石的方法可分为高温高压合成和低温低压气相合成两大类。

（1）高温高压合成法

高温高压合成法分为直接转化法和间接转化法两种。

直接转化法是在高温、高压下，将石墨直接转化为金刚石的方法。直接转化法的合成机理是：在高温高压下，石墨晶体沿 c 轴方向被压缩，使得层间距变小，某一层上的碳原子与另一层上的碳原子沿 c 轴方向发生交互错位，其结果是相邻层的碳原子在层间发生键合，生成共价键，使碳原子排列方式由石墨晶体结构转化为金刚石结构。

这样的转化过程可用直接静压法和爆炸法来完成。其工艺原理可从碳的相图（图9.6-2）中得知，由图可见金刚石和石墨处于平衡态时的高温和高压线。在金刚石和石墨的平衡线上方金刚石是稳态的；平衡线下方，石墨是稳态的。

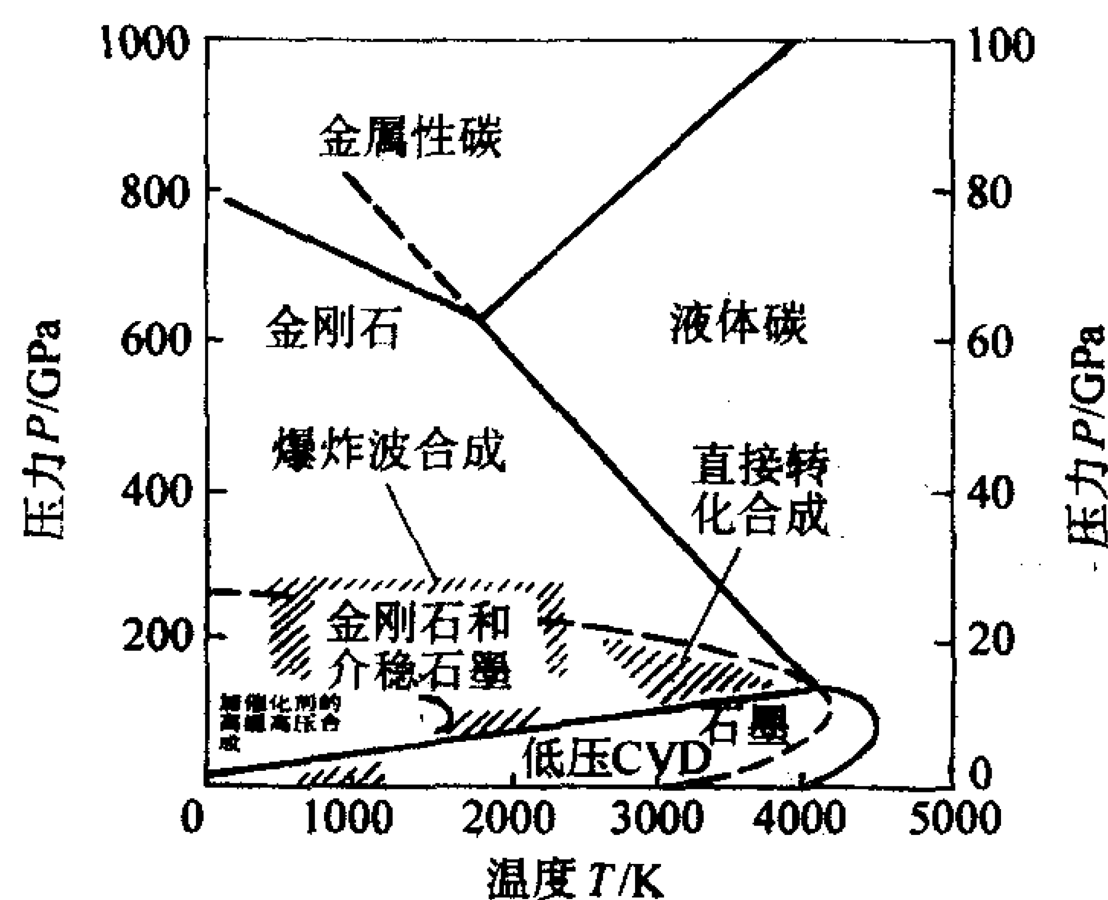


图9.6-2　碳的相图

静压法是使石墨在100 GPa数量级的压强作用下进行瞬时的脉冲加热而合成金刚石的方法。所合成的金刚石一般为50 nm左右的微晶。而爆炸法是利用火药等爆炸产生的高压作用于石墨，使石墨绝热压缩产生高温，与爆炸产生的冲击压力共同作用来合成金刚石的方法。所获得的金刚石与静压法相比，为粒度更细的金刚石粉。这种成本相对低的方法采用包含有惰性气体的气垫去阻止爆炸中形成的金刚石晶体在空气中高速飞散，从而避免了因与空气摩擦而转变为石墨的可能性。

间接法则是采用溶剂金属催化剂。把金属或合金作为催化剂，使金刚石的转化温度和压强降低，增加合成的可能性，减小合成的难度。该方法的合成机理是：催化剂金属（或合金）向石墨层间扩散，形成金属（或合金）－石墨复合体。金属（或合金）与碳原子以共价键的形式结合，切断 π 键。为此石墨层面折扭弯曲，生成 sp^3 杂化轨道。该过程的初始石墨若是菱面体晶比较有利，六方石墨在外力作用下也容易变成菱面体石墨。金刚石的长大在金属－碳的共晶温度和石墨与金刚石的平衡线之间的区域内进行。

根据实验和理论分析，石墨转化为金刚石，在无金属（或合金）参与的情况下，需要13万标准大气压和2 400℃以上的高温，而在金属（或合金）的作用下，压力和温度则降低（压力为10～40 000标准大气压，温度在1 200℃左右，或更低），其压力、温度与选用的金属（或合金）有关。不同的催化剂对于促进石墨向金刚石的转变效果是各不相同的。表9.6-1列出了工业合成金刚石常用的催化剂：镍基、铁基、钴基这三个合金系在生产金刚石时的不同工艺参数。

表9.6-1　不同催化剂合成金刚石的工艺参数之对比

催化剂种类	牌号	合成单产	合成压力，温度	金刚石颜色	杂质含量	成本
镍基	NiMnCo	中	中	黄绿	中	中
钴基	FeCo	低	高	金黄	低	高
铁基	CoFe	高	低	淡黄	高	低

即使在组元相同的催化剂中，当组分发生改变时，对金刚石的合成效果同样发生影响，如表9.6-2所示。

表9.6-2　铁（Fe）基合金催化剂合成金刚石的实验结果

实验结果 \ 催化剂	Fe60Ni30Mn10	Fe55Ni30Mn10Co5	Fe60Ni25Mn10Co5	Fe60Ni30Mn5Co5
转化率/%	22.7	20.7	28.6	14.3
MBD_6/%	28.7	29.8	30.7	33.3
(40/50) /%	11.9	10.2	10.3	3.7
(60/70) /%	5.3	2.5	4.5	12.9
金刚石生长的位置	石墨片内	石墨片内	石墨片内	催化剂片内

表9.6-2中“转化率”是指合成金刚石与石墨的质量比，“MBD_6，40/50，60/70”等是指表中规格的金刚石与金刚石总产量的百分比。

高压合成金刚石的形成密度和在金属溶剂中碳的过饱和度、石墨与溶剂金属间的接触密度、原料碳的石墨化程度等密切相关。另外，要使金刚石长大必须长时间保持高温高压。高压合成金刚石以（1 1 1）、（1 0 0）面为主要生长面，但也在（1 1 0）、（3 1 1）的小截面生成。

（2）低温低压气相合成法

低温低压气相合成法主要用于制备金刚石薄膜，它分为化学气相沉积（CVD）法和物理气相沉积（PVD）法。化学气相沉积法包括热分解化学气相沉积法（化学输运）和非平衡化学气相沉积法（热丝法，电子冲击CVD法，等离子体CVD法，燃烧火焰法，光CVD法等）。物理气相沉积法包括离子束法，离子化沉积法，溅射法等。其中最常用的是化学气相沉积法，这些将在下一节中作简要的介绍。

1.4.2　金刚石的成核与长大

到目前为止，许多研究者在关于金刚石合成机理问题方面进行了大量的研究，对于金刚石的成核问题，先后提出了多种学说。归纳起来主要有3种：纯溶剂法；溶－催法；纯催化剂法。

1）纯溶剂法　当石墨溶于溶剂时，化学键完全断开，溶解继续直到熔融金属被石墨饱和。此时，对于金刚石来说溶液是过饱和的，且金刚石在热力学上是稳定的，所以金刚石从熔体中结晶出来。

2）溶－催法　该法认为金属起溶剂作用，溶解的碳与金属生成金属碳化物，金刚石的初始晶核来自金属碳化物的溶解。

3）纯催化剂法　金属在石墨层之间扩散并形成弱键结合的石墨层间化合物。这些位置的金属催化剂促进初始石墨结构进行结构重排，构成皱折的金刚石结构。这些微小的化合物晶体进入大体积熔融金属溶液中并迁移至金刚石生长表面。

随着人工合成金刚石研究的深入，出现了一些新的实验现象，上述三种自发形核机制不能解释，于是不断有人提出新的模型，例如Lonsdale、Alikhanov和Buzin等人认为在低温

时催化剂金属为固态，每个晶粒都可视为金刚石晶核，但是由于原子扩散困难，碳原子不能被激活而生成金刚石，此时的（P，T）点处于碳相图（图 9.6-3）Me－C 共熔线的左侧。当温度过高时，催化剂金属熔体中近程有序组织的尺寸迅速变小，使得在整个合成期内均不存在稳定晶核，故也不生长金刚石。温度偏低时，催化剂金属圆片中心区域产生液相，而边沿仍为固相，此时边沿不长金刚石，而中心区域则能正常成核长大。温度偏高时，催化剂片中心区域熔体中的近程有序组织的尺寸已小于每一瞬间压力下所要求的临界晶核半径 r_c，无法成核，而边沿区域则能正常成核和长大。

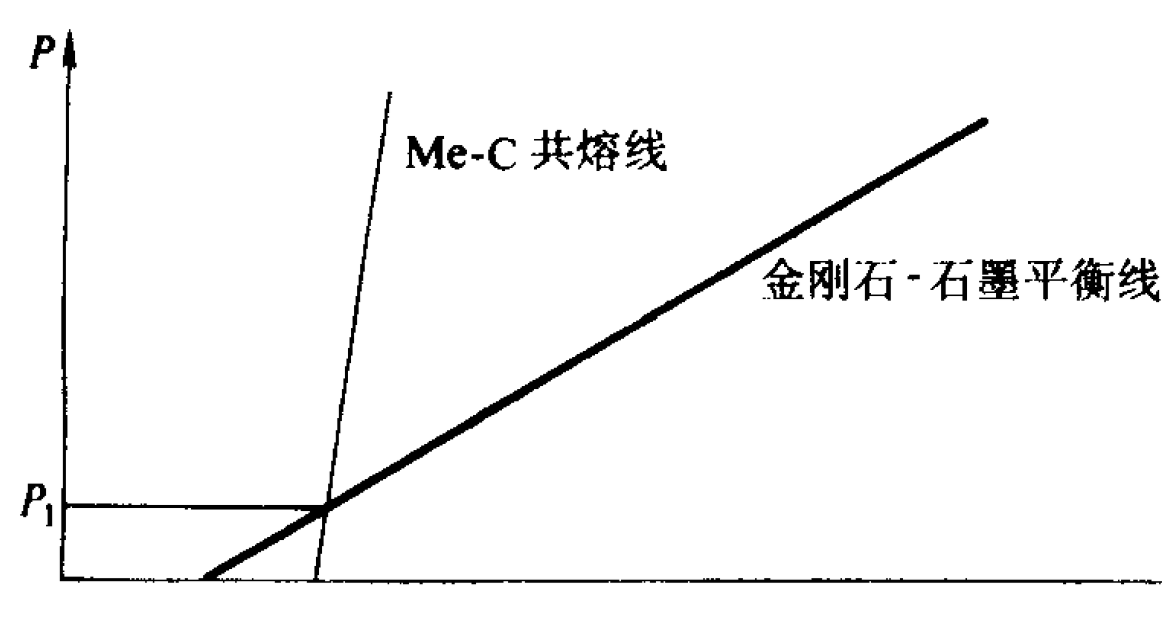


图 9.6-3 碳的部分相图

1.5 金刚石的应用

由于金刚石具有一系列可贵的物理化学性质，成为现代工业和科学技术中的一种重要材料。现在广泛应用于地质勘探、矿产开采、冶金、机械、电气、电子、玻璃、陶瓷、精密仪表、国防和空间技术等部门。在工业上，它主要作为工具材料（如制造车刀、钻头等），用于切割和加工各种硬质合金及玻璃、陶器、半导体、宝石之类的非金属硬脆材料，大大提高了生产率和加工质量，又减少了材料消耗和成本。此外，II_a 和 II_b 型金刚石由于有特别好的导热性和半导体性能，可作为电子技术中的重要材料。

金刚石有特殊的弹性，它的弹性模量（1.2×10^{12} Pa）在所有物质中最高，所以金刚石是制作表面压力传感器的理想材料。由此又可以计算出金刚石的体积压缩系数为（0.16～0.18）$\times10^{-6}\mathrm{cm^2\cdot kg^{-1}}$，在所有物质中最小，传播声速最大，因此可用于高频声学波的高保真传输。

金刚石与硅具有相似的晶体结构和相似的电子构型，因此可以通过掺杂用作半导体材料。金刚石优异的电学性能表现在金刚石具有宽禁带、高的电子和空穴迁移率，即使在高温下，电子从价带到导带的跃迁概率也很小。通过掺杂金刚石具有半导体性质，可用于制作高温半导体器件。由于其电子和空穴迁移率很高，使制作的电路具有很高的运行速度。此外，由于电辐射引起的载流子不易积累从而不影响器件的性能，是制作高可靠性、抗辐射半导体器件的理想材料。

金刚石优异的热学性能表现在它的热导率是所有物质中最高的（300 K 时约 20 $\mathrm{W\cdot cm^{-1}\cdot K^{-1}}$），并且热膨胀系数小，更接近于制作电子器件的 Si 等材料的热膨胀系数，采用金刚石薄膜制作的器件的热性能有明显改善。

金刚石的透光性能优良，尤其在红外波段的光学透明性，使其成为制作高密度、防腐耐磨红外光学窗口的理想材料。

金刚石除以上几种用途之外，还可以用于制造仪表测头，电子器件的散热片、玻璃刀、雕刻笔、金刚石唱针、轴承、喷嘴、透镜、压头等。另外，粉末状的金刚石还可用于宝石级的金刚石或金刚石车刀、修正笔等工具的抛光；金属金相试样的抛光；红宝石、蓝宝石轴承的整形、钻孔、通孔、研磨抛光等工艺；留声机唱针的整形和抛光；淬硬钢量具的研磨抛光及细抛光等。

2 人工合成金刚石薄膜

金刚石有着极优异的物理化学性能，但天然金刚石的数量稀少，价格昂贵，尺寸有限，而高温高压合成的金刚石大都是粉末状，合成大颗粒的金刚石造价又太高，使其应用受到很大的限制。相比之下，低温低压合成金刚石薄膜的制造成本低，可以大面积化、曲面化，而且其厚度可按需要从不足 1 μm 直至数毫米灵活控制，而且制备出的金刚石薄膜的物理性质和天然金刚石的基本相同或接近，化学性质完全相同，使金刚石的应用领域大大扩展。

金刚石薄膜具有的广阔的应用前景，引起了人们极大的兴趣和重视。近年来，许多国家对金刚石薄膜的制备和应用开发进行了大量投资，努力探索低压气相沉积金刚石膜的规律，开拓其应用领域，并在这方面取得了可喜的进展。低压气相合成金刚石膜可分为低压化学气相沉积（CVD）和物理气相沉积（PVD）两种类型，这两种合成方法的核心都是用化学的或物理的方法在低压下将碳源物质（如 CH_4 等）离解，从而获得大量的含碳基团或离子，再在一定的环境条件下将碳沉积在特定的材料表面形成金刚石膜。目前发展最快也最有前途的当属低压化学气相沉积，下面就重点介绍低压化学气相沉积法。

2.1 低压化学气相沉积（CVD）法

2.1.1 低温化学气相沉积金刚石膜的生长机理

普遍认为金刚石的形核一般分为两个阶段，第一阶段是含碳基团到达基体表面并向基体浅表面深处扩散的过程。这种扩散随着形成一层界面而减弱，如形成扩散系数较低的碳化物层。第二阶段是当基体表面变得不利于含碳基团的扩散时，表面吸附的碳气氛浓度增大并最终达到可以形成金刚石籽晶的缺陷位置。在形核阶段中，基体表面状况和界面层的形成是非常关键的。促进形核的方式有多种：可以采用碳扩散系数较低的材料（如钼、钽、钨等）作基体，金刚石可以快速形核和长大；用金刚石研磨膏研磨处理是提高金刚石形核密度的有效方法；在基体表面预先沉积或涂覆一层碳化物、氧化物或其他含碳物质，也可以不同程度地促进金刚石形核，其原因是这些物质能改善点阵或热膨胀系数失配，或其本身具有和金刚石相似的结构。

用化学气相沉积金刚石薄膜是利用高自由能的原子碳在较低的温度和压力下合成金刚石薄膜，从碳的相图可以看出在此条件下石墨是碳的稳定相，因此在低压气相合成金刚石形核与生长的同时存在石墨和无定形碳的形核与生长、金刚石的刻蚀以及金刚石的石墨化。如果能及时有效地除去 sp^2 结构的石墨状碳而留下 sp^3 结构的金刚石碳，就能实现金刚石薄膜的生长。在这一过程中基片表面大量存在的原子氢起到了重要的作用：①原子氢能稳定金刚石表面的“悬挂键”，使碳原子在金刚石亚稳区保持 sp^3 杂化状态，防止表面石墨化；②原子氢对 sp^2 结构碳的刻蚀能力很强，从而抑制了石墨相和非晶态碳的形核与长大；③原子氢能有效地与反应先驱物质——碳氢化合物反应，生成大量有利于金刚石薄膜生长的活性基团。

2.1.2 化学气相沉积金刚石薄膜的制备工艺

化学气相沉积法制备金刚石薄膜主要有热分解化学气相沉积法和非平衡化学气相沉积法等，其中非平衡化学气相沉积法又包括热丝法、电子冲击 CVD 法、等离子体 CVD 法、燃烧火焰法、激光辅助 CVD 法等。下面对几种常用方法作一些简要的介绍。

1）热丝 CVD 法　在放置在反应器中的基板几毫米之上设置一根加热到 2 000℃左右的热丝，导入反应气体（用 H_2 将 CH_4 稀释到 0.5%～1%）使之接触热丝，甲烷和氢气分

解、活化后到达基板而在基板上生成金刚石膜，此时基板温度约为800℃。实验表明，基片温度和甲烷的浓度是薄膜生长最为重要的参数，它们对金刚石薄膜的结构、晶形、膜的质量和生长速率影响非常大。该法的特点是装置结构简单、操作方便、容易沉积出质量较好的金刚石膜。

2）电子冲击 CVD 法　在用热丝 CVD 法沉积金刚石薄膜过程中，用热电子轰击基片表面，加速金刚石在基片上沉积。甲烷和氢气的混合气体在热反应和热电子轰击的双重作用下发生分解，生成碳氢活性基团，加速了金刚石的形核和生长。这种方法生长出的金刚石薄膜的性质与天然金刚石基本相同且晶形完整，不足之处是金刚石薄膜中易夹杂无定形碳、石墨和氢，需要调整参数加以解决。

3）等离子体 CVD 法　等离子体 CVD 包括直流等离子体、高频等离子体和微波等离子体3种。其原理是把 CH_4 和 H_2 混合气体等离子化，分解成 C、H、C_xH_y 等活性基团，形成等离子体，等离子体中依靠电子的适当浓度保持电中性。因此，电子的能量高于离子或中性粒子，有各种状态的游离基产生，促使碳与基片接触，从而沉积出金刚石薄膜。

4）燃烧火焰法　其原理是在碳氢化合物气体中预混部分氧气，再进行扩散燃烧，只要预混氧气适量，就能形成由焰心、内焰（还原焰）、外焰（氧化焰）构成的本生火焰。基板设置在内焰中，并保持一定温度，内焰中形成的部分碳及含碳的游离基团就可以在基板上生长出金刚石。特点是：能在大气开放条件下合成金刚石薄膜，金刚石生长速率快（100～180 μm/h），有利于在大面积及复杂形面上成膜，并且设备简单。

5）激光辅助 CVD 法　利用激光作辅助源，通过激光束促进原料气的分解、激发，同时有适当高能量的电子作用于基体表面。基体表面温度较高，生长初期成核密度高，膜的生长速率可达 3 600 μm/h。但在设备长时间工作的稳定性，制备高质量、大面积金刚石薄膜方面还存在一定的问题。

2.1.3 金刚石薄膜生长的实验条件

通过长期的实验观察，已掌握了化学气相沉积金刚石薄膜的一些经验规律。

① 要在专门的设备中，用不同形式的能量把碳原子激活，并维持一个比较低的气体压强系统，以便碳原子能够顺利迁移。

② 要有经过预处理的衬底作为被激活的碳原子在其上沉积并发生金刚石转变的物理空间。因此，低压合成金刚石都呈薄膜状态。金刚石薄膜的生长速率受衬底表面温度的影响，在升温初期，薄膜的生长速率随衬底表面温度的升高而增加，当达到一定温度后，薄膜的生长速率又随衬底表面温度的升高而下降。

③ 碳原子的激活和沉积，必须在高浓度的 H_2 气氛中进行。H 原子和 C 原子同时被能量激活。活化方法主要影响到金刚石薄膜的生长速率，对薄膜的质量没有很大影响。

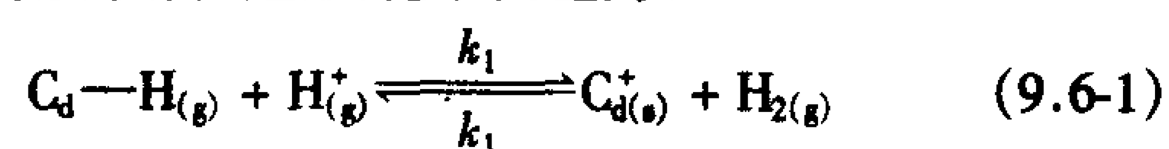
④ 化学气相沉积金刚石薄膜与碳源气体的种类无关。

⑤ 化学气相沉积金刚石薄膜以（1 1 1）和（1 1 0）晶面取向为主，为数众多的立方八面体晶是由这两个晶面构成的。孪晶通常发生在（1 1 1）晶面上。

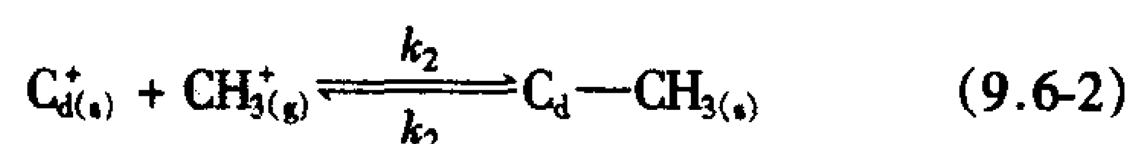
2.1.4 金刚石薄膜形成的理论解释

（1）化学反应

金刚石薄膜形成的主要化学反应为：



$$C_d—H_{(g)} + H^*_{(g)} \underset{k_1}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} C^*_{d(s)} + H_{2(g)} \qquad (9.6\text{-}1)$$



$$C^*_{d(s)} + CH^*_{3(g)} \underset{k_2}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} C_d—CH_{3(s)} \qquad (9.6\text{-}2)$$



$$C^*_{d(s)} + H^*_{(g)} \xrightarrow{k_3} C_d—H_{(s)} \qquad (9.6\text{-}3)$$

这里（s）和（g）分别表示固相和气相状态，$C^*_{d(s)}$ 表示金刚石表面碳活性点。$C_d—H_{(s)}$ 和 $C_d—CH_{3(s)}$ 分别表示与金刚石表面碳成键的氢原子和甲基。式（9.6-1）代表金刚石表面的成键氢原子的解吸及相应表面点的激活，式（9.6-2）代表甲基在表面活性点的化学吸附沉积，式（9.6-3）代表在表面活性点与甲基竞争的原子氢的吸附。在化学气相沉积金刚石薄膜的条件下，三个反应很快达到平衡并维持稳定，在低摩尔浓度甲基和高摩尔浓度氢的气氛中，由于氢原子吸附和解吸之间的竞争效应，表面活性点的密度只依赖于温度而与表面处氢原子的浓度无关。

（2）成核热力学

对于金刚石在平衬底上的成核，其上稳定原子团所含的原子数目 $n(t)$ 可表示为：

$$n(t) = \int_0^t N(t)\mathrm{d}t \qquad (9.6\text{-}4)$$

式中，t 为生长时间；$N(t)$ 为原子团生长速率。

对于金刚石在微结构上的成核，稳定原子团所含的数目 $n'(t)$ 可表示为：

$$n'(t) = \int_0^t [N(t) + N'(t)]\mathrm{d}t \qquad (9.6\text{-}5)$$

式中，$N'(t)$ 为微结构捕获邻位扩散原子速率。

在平衬底上气相成核中，其稳定原子团中原子数目有一最大值 n_{max}，如果此值达到临界值，则成核发生；如果达不到临界值，则在此生长过程中不再有成核发生。在微结构的成核中，微结构的存在使得 n 增大，有可能达到临界值。此外，金刚石成核于微结构内可以有效地降低成核势垒，从而减少临界核所包含原子数目，促进成核发生。

（3）界面能量

金刚石薄膜的成核需要克服界面能，且界面能量越小，成核越容易。界面能的大小描述了金刚石在基底上成核的难易程度。一般，界面能可表示为：

$$r_{fs} = r_f + r_s\phi\ (r_f r_s)^{1/2} \qquad (9.6\text{-}6)$$

式中，r_{fs} 为界面能；r_f、r_s 分别为薄膜材料和基底材料的界面能；ϕ 是黏附自由能与本体相内聚自由能之比。对于共晶材料，只考虑色散力的作用，则得到：

$$\phi = \frac{d_{fs}}{(d_f d_s)^{1/2}} \qquad (9.6\text{-}7)$$

式中，d_{fs} 为薄膜原子与基底原子间所成键的键长；d_f、d_s 分别为薄膜原子的键长和基底原子的键长。当 d_{fs}、d_f、d_s 三者相接近时，ϕ 接近于 1，且当 r_f、r_s 相接近时，r_{fs} 非常小。

（4）晶体取向及薄膜形貌

多数金刚石的晶体生长方向具有多晶性和晶粒生长方向具有选择性的规律。最常见的晶粒为八面体（111）晶面和立方体（110）、（100）晶面，金刚石薄膜的表面形态与生长温度、碳源气体浓度等多种因素有关，一般来说，较低温度生长时，（100）晶面占优，较高温度生长时，（111）晶面占优。

产生晶体取向的原因主要与界面能的大小有关，界面能的大小不仅取决于基底材料沉积表面的结构和性能，也取决于界面处金刚石晶面的结构和性能。对非再构的金刚石晶面，其（111）、（110）晶面的每个碳原子各有一个垂直悬挂键，（100）晶面的每个碳原子具有两个垂直悬挂键，另外，各晶面的面原子密度也不相同，因此导致了晶面的表面能不同。金刚石薄膜成核时，界面能越小，成核概率越大，可以算出，三个晶面的界面能中（111）晶面的界面能最小，（110）的次之，（100）的最大，所以金刚石薄膜生长主要是沿着（111）方向。

金刚石薄膜的形貌，主要与生长机制有关，生长机制有

两种：一种是层错生长，另一种是在（111）面上形成稳定结构。层错生长机制中，两个原子同时在层错的沟槽处键合，形成稳定结构，原子在稳定结构上添加实现晶体生长；第二种生长机制需要三个原子同时键合，其键合概率比两个原子同时键合的概率小。当晶体中有大量层错时，层错生长机制占优势，晶体最终将呈三角形或六角形。而在（111）面上形成稳定结构，再横向或纵向生长，（111）面将被破坏，晶体最终将呈现（111）和（100）面的混合体，或只出现（100）面。金刚石薄膜的最终形貌是上述两种生长方式相互竞争的结果。若前者生长速率大于后者，则以三角形形貌为主；反之，则以四方形形貌为主。

2.2 金刚石薄膜的性质与应用

与金刚石一样，金刚石薄膜在热学、光学、声学、电学及物理特性方面有非常优秀的性质，但是由于它厚度很薄，在应用上又与块状金刚石有很多不同的方面。

2.2.1 机械方面的应用

金刚石膜可以用来作切削工具和耐磨部件的涂层。按其厚度可分为金刚石厚膜涂层工具和金刚石薄膜涂层工具。前者采用金刚石自支撑厚膜（0.3～1 mm）为原料，后者则在工具衬底上直接沉积金刚石薄膜（厚度小于 30 μm）。另外它的弹性模量很高，可作表面压力传感器的材料。

2.2.2 光学方面的应用

可制作宽频段、抗热冲击性、抗辐射性的大功率激光窗口，军事武器中的弹头和制导系统中的光学部件，以及高密度、耐磨、抗腐蚀的红外光窗口、X 射线探测器窗口和 X 射线光刻掩膜等。

2.2.3 声学方面的应用

全晶金刚石振动膜可用于制作扬声器，可以降低功率，提高音质。另外，它还用于制作高功率、大功率半波换能器和声学反射镜等。

2.2.4 热学方面的应用

金刚石薄膜可在硅、锗等多种材料上沉积，制作成高导热、高绝缘的热沉膜层，解决高集成度、大功率集成电路的散热问题。

2.2.5 半导体方面的应用

金刚石薄膜的晶体结构同硅、锗的相同，可用于制造半导体器件，实际上，$\mathrm{II_b}$ 型天然金刚石本身就具有 P 型半导体的性质。

2.2.6 其他应用

除上述应用外，金刚石薄膜还可用于制作发光元件和传感器等。

2.3 金刚石薄膜的缺陷及研究进展

金刚石薄膜制备工艺发展至今，已经有了长足进步，但是在一些方面还是存在不足和缺陷，如金刚石薄膜的厚度和晶粒度分布不均，成本高，速度低，稳定性差，尺寸小，合成温度高，薄膜与基体的结合强度低等。

目前，许多国家在金刚石薄膜的研究和制备上投入了大量的人力和物力，并且一些国家取得了较大的进展，其中最具代表性的要算日本和美国。日本已经研制出世界上第一块采用金刚石薄膜制成的计算机芯片；日本昭和电器公司采用化学气相沉积技术制成了高纯度的多晶合成金刚石薄膜，并已将这种薄膜大量用于电子仪器、医疗仪器、光学设备和制造精密机械零件；美国加州晶体公司已经研究成功一种可以改善金刚石薄膜导电性能的新方法，由此形成的金刚石薄膜，其传导电荷的能力达到与单晶体相当的程度，这种导电性能优异的金刚石薄膜已应用于高能物理中捕捉粒子踪迹的传感片上。

我国金刚石薄膜的研究起步较晚，在应用方面与国外的差距还很大，但是现在国家已经非常重视金刚石薄膜的研究与应用，并且也取得了一些可喜的成就。

3 类金刚石碳膜

在金刚石薄膜的制备技术日趋完善的同时，人们一直在尝试在更低温度更低压强的条件下进行气相合成金刚石膜的实验研究。类金刚石碳膜就是以固体碳或碳氢化合物气体为原料制得的性质类似于金刚石薄膜的一种新材料。

类金刚石碳（diamond - like carbon，DLC）膜又称 a-C:H 膜，具有一系列与金刚石膜相类似的优异性能并因此而得名。其硬度和耐磨性仅次于金刚石，具有极高的电阻率、电绝缘强度、热导率和很好的光学性能，同时具有良好的化学稳定性和生物相容性等特点。现在，制备 DLC 膜的工艺已日趋成熟，可以在很低的温度下获得大面积表面粗糙度低的 DLC 膜。目前国外已将 DLC 膜广泛用于机械、电子、光学、磁介质保护以及医学领域。现将类金刚石碳膜的结构、制备、性能与应用简要介绍如下。

3.1 类金刚石碳膜的结构

类金刚石碳膜是一种非晶态碳膜，也是一种混杂亚稳态碳材料，由金刚石、石墨和无定形碳组成。碳原子主要由 sp、sp^2、sp^3 三种组态组成，sp^2 组态的 π 电子决定薄膜的光学和电学性能，sp^3 组态决定其力学性能，而薄膜中 H 的含量直接影响到 sp^3/sp^2 的比值，因此对薄膜的性能产生很大的影响。结合在膜中的氢原子与碳原子之间可形成 sp^3C—CH_2、sp^3C—CH_3 和 sp^2C—CH_2 基，其中主要是 sp^3C—CH_2。Robertson 等描绘出由 sp^3C、sp^2C 和 H 成分组成的三元相图（如图 9.6-4 所示），相图说明了类金刚石碳膜结构的混杂特征。膜的各组态的百分含量可以通过核磁共振和电子能量损失谱测量得到。

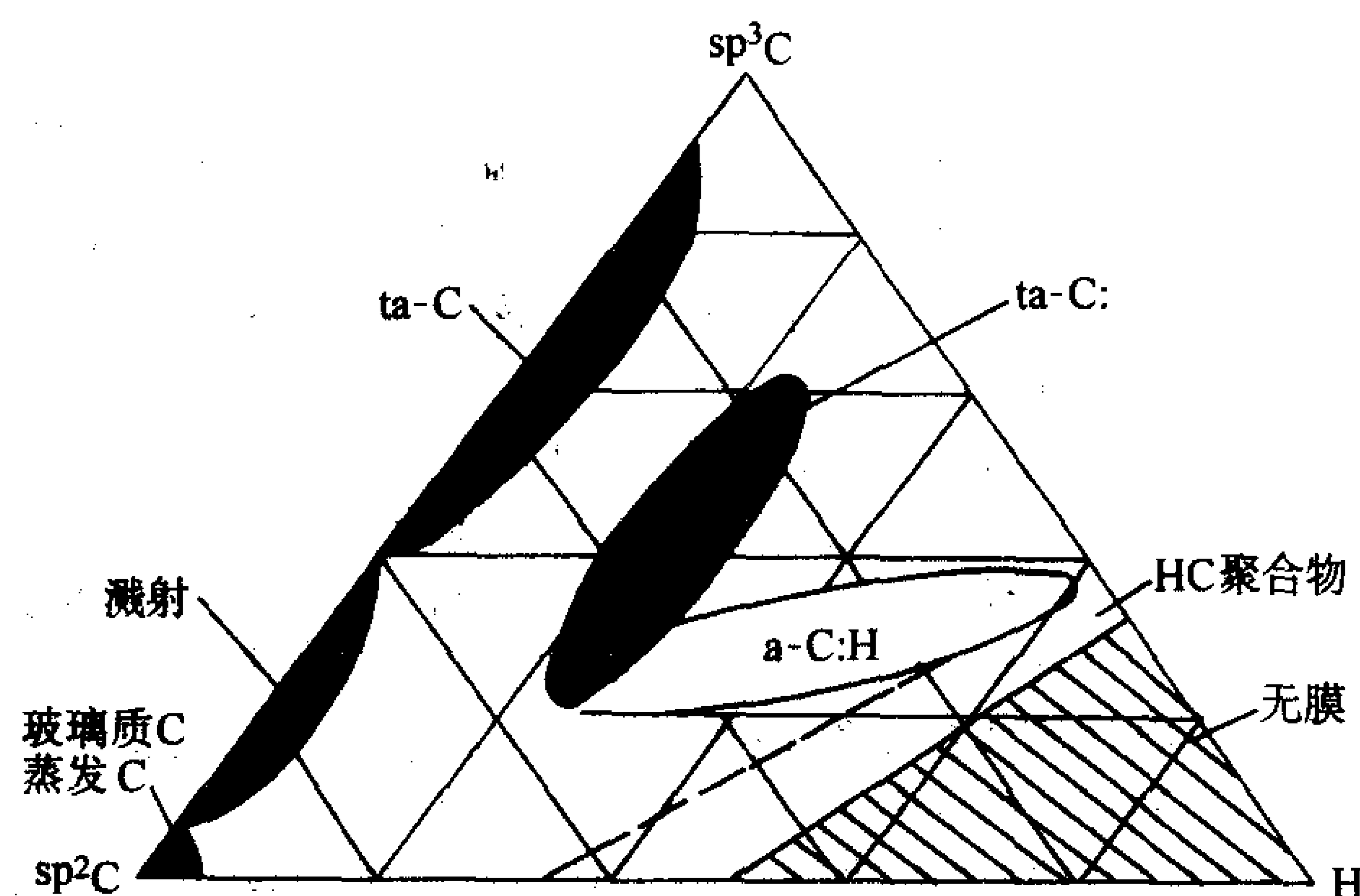


图 9.6-4 三元相图

影响类金刚石碳膜结构的主要因素有沉积方法、轰击离子能量、基体温度以及退火处理等。不同的制备方法导致了沉积膜中 H 含量的不同，PCVD 制备的 DLC 膜中含有 10%～40（摩尔分数）的氢，而 PVD 法制备的膜中几乎不含氢。离子能量低时，不足以形成 sp^3 键，只能形成松散的 sp^2 键；离子能量过大时，又会促使 sp^3 键向 sp^2 键转化，形成致密的 sp^2 键结构；只有适量的离子能量才能形成致密的类金刚石碳膜结构。当基体温度升高到某一温度（约 200℃）时，类金刚石碳膜转变为类石墨结构。一般认为，在 400～600℃ 退火时，膜中会出现晶状石墨并析出氢，在 500～1 400℃ 退火，sp、sp^3、sp^2 键依次被打破，同时形成 H_2 和碳氢基。另外，制备 DLC 膜时，其他气体的存在也会影响膜的结构。

3.2 类金刚石碳膜的合成原理与方法

分析碳的相图可知，在金刚石的稳定区合成金刚石可以在高温高压条件下通过沉积高能量的碳离子或中性粒子来实现。我们用这些高能粒子去轰击基体，可以在局部形成高达几十万帕的高压，析出的热能也可使局部温度上升到几千摄氏度，当然这个局部只是原子量级的小区域。用冷却基体的办法把这些能量从局部"热点"导出，就相当于对这些亚稳态的相淬火，其中就包含金刚石相，这就是低温低压条件下合成类金刚石碳膜的原理。

与金刚石的制备技术相比，类金刚石碳膜的沉积技术和条件相对简单易行，因此发展迅速，很快进入成熟和应用阶段。类金刚石碳膜的制备方法大致可分为物理气相沉积（PVD）和化学气相沉积（CVD）两大类。PVD主要是通过对石墨进行溅射而沉积薄膜，如蒸发镀膜、磁控溅射和离子束镀膜；CVD是使碳氢化合物气体离子化之后沉积成膜，如等离子体化学气相沉积和激光化学气相沉积法。等离子化学气相沉积（PCVD）就是用等离子体来促进化学反应，可使基底温度下降很多，具有不损伤基底的特点。根据产生等离子体的方法不同，又可将其分为直流、射频、微波等离子化学气相沉积。近年来又出现了高沉积速率和大沉积面积的双射频辉光放电（RF-RF）法、射频-直流辉光放电（RF-DC）法和微波-射频（MW-RF）法。下面我们简要介绍几种类金刚石碳膜的制备方法。

3.2.1 物理气相沉积（PVD）

离子束沉积（IBD）是最早用来尝试制备DLC膜的方法，这种方法的原理是用氩等离子体溅射石墨靶，并通过电磁场加速使溅射出来的碳离子沉积于基体表面，形成类金刚石碳膜。离子束增强沉积是对离子束沉积的一种改进，它是通过一离子束溅射固体石墨靶，碳原子被溅射出来沉积在基体表面，同时另一离子束轰击正在生长中的类金刚石碳膜，通过这种方法获得的类金刚石碳膜在综合性能方面有很大的提高。

溅射沉积与离子束沉积方式相比，这种类金刚石碳膜的制备方法不需要复杂的离子源，用射频振荡或磁场激发的氩离子轰击固体石墨靶，使碳原子（或离子）溅射出来沉积在基体材料表面上形成类金刚石碳膜，这种方法的特点是沉积的离子能量范围宽。

3.2.2 等离子体化学气相沉积（PCVD）

1）直流辉光放电法　是利用高压直流负偏压（-2～-5 kV），使低压碳氢气体发生辉光放电，从而产生等离子体，等离子体在电场作用下轰击基体，并沉积成膜。但是直流辉光放电法产生的电荷积累导致了沉积速率低、沉积膜的厚度小的缺点，所以这种方法现在很少使用。

2）射频辉光放电法　克服了直流辉光放电法由于电荷积累导致沉积速率低的缺点，它有两种方式：感应圈式和平行板电容耦合式。对于感应圈式，当感应圈中接上射频电源时，低压碳氢气体发生辉光放电而分解，形成等离子体，在基体上沉积膜。这种方法沉积速率较小，膜层质量较差。对于平行板电容式，碳氢气体在射频电源的作用下发生分解形成的 $C_nH_m^+$ 离子能在自负偏压的加速作用下高速轰击基体形成致密的DLC膜。在这种方法中，射频电源加在电容的两极，基体作为电容的阴极，沉积室壁作为阳极，并且两极板的面积不同。电极的面积以及电子与离子可动性的不同能在电极上产生一直流负偏压，可以提高离子轰击基体的能量。Serra用此法制备DLC膜沉积速率可高达5～15 nm/min。这种方法具有薄膜厚度均匀、生产效率高、沉积速率高、稳定性好、可调性和重复性好等特点。

3）射频直流法　在射频辉光放电法的基础上加一直流电源，这样，等离子体在直流负偏压和射频自负偏压的共同作用下轰击基体表面。其优点是能在很大范围内调节轰击离子的能量，从而获得高质量的DLC膜。采用这种方法沉积DLC，沉积速率可达9～35 nm/min。

上述方法都是非平衡态CVD法，它们的共同特点是在负压封闭体系内生成薄膜材料。

3.3 等离子体法制备DLC膜的原理和特点

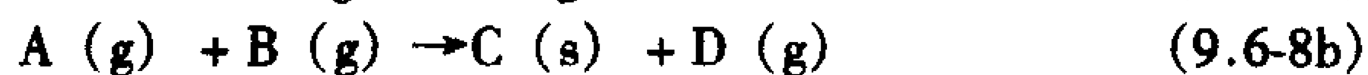
由于用PCVD法可方便地调节工艺参数，控制薄膜厚度和组成结构，并可获得质量均匀、致密、稳定性好的薄膜，因此得到了广泛的应用。下面我们重点介绍一下这种方法的制备机理及特点。

在PCVD法制备DLC膜的过程中，等离子体中的高能电子与多原子气体产生非弹性碰撞，把分子激活，产生化学活性很强的高能基元，从而导致化学反应发生，同时放出大量反应热。即高能电子为源物质粒子提供了能量，不需要更多的外界热能便可发生化学气相沉积，从而降低了化学反应温度，这就是低温下实现高温反应的根本原因。

等离子体与固体表面发生反应的主要类型如下：



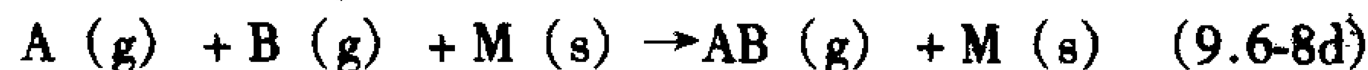
A (s) + B (g) → C (g)　　(9.6-8a)



A (g) + B (g) → C (s) + D (g)　　(9.6-8b)



A (s) + B (g) → C (s)　　(9.6-8c)



A (g) + B (g) + M (s) → AB (g) + M (s)　　(9.6-8d)

式（9.6-8a）是等离子气体与固相间反应生成新气相物质的反应，称为刻蚀反应。

式（9.6-8b）是两种等离子气体反应生成固体与新气相物质的化学气相沉积反应。

式（9.6-8c）是等离子气体与固体物质在固体表面生成新固态化合物的反应，用以对材料表面进行改性或处理。

式（9.6-8d）是等离子体中的固体催化剂催化产物合成的反应。

概括地说PCVD法有以下几个特点。

① 等离子体中的高能电子为源粒子提供了能量，实现了低温CVD过程，为微电子器件的生产提供了变革的工艺基础。

② 等离子体激活加速了反应速率，提高了反应转化率，可接近最大理论沉积速率并能充分利用反应物源。

③ 等离子体的激活可使生长的薄膜与衬底间结合牢固，且覆盖性好，针孔密度低。

④ 可以合成高纯度、高密度的材料，其薄膜材料的粒度可控制在纳米级到亚微米级，能进行亚稳态物质和新材料的合成。

3.4 类金刚石碳膜的性能与应用

3.4.1 类金刚石碳膜的性能

力学性能：DLC膜的硬度较高，涂在钢或其他基体上可以提高耐磨性。在不同基底上沉积的DLC膜厚度在1 μm以下时有良好的附着力；DLC膜与含Si、Ti、Al的合金结合的附着效果好；加热基底，高沉积能量，粗糙的表面有利于结合牢固；添加与膜相近结构的中间层，可以减小应力，提高附着力。

光学性能：DLC膜对红外区透明，折射率为1.7～2.3。

化学性能：化学稳定性好，耐蚀能力强，可作为许多材料的保护膜。

电学性能：DLC膜的绝缘性能非常好，接近金刚石的电阻率 10^{14} Ω·cm。一般含氢的DLC膜比不含氢的DLC膜电阻率要高，这可能是氢稳定了 sp^3 键的缘故。退火处理时氢从膜中逸出，可使膜的电阻率下降。另外，电阻率与工艺参数，如功率、基体温度、负偏压等有很大的关系。

影响类金刚石碳膜的性能的因素有很多，首先是基体材料的影响，不同基体材料与类金刚石碳膜的结合力受膜中氢元素含量的影响；较软基材上沉积的类金刚石碳膜的内应力随膜厚的增加增大得较为明显，在局部加载的作用下DLC膜容易剥落；基材与膜材的反应活性高有利于提高膜的结构与性能；基材表面清洁、粗糙度大有利于提高基材与膜的结合力；基材沉积温度能强烈影响膜的热稳定性、光学与摩擦性能。另外还可以通过向DLC膜中添加一些元素，利用中间层或过渡层制成多层或梯度膜来改善膜的结构和性能。

3.4.2 类金刚石碳膜的应用

1）机械加工刀具及耐磨件　由于DLC膜具有耐磨减摩性能，在刀具及一些易磨损机件上涂覆一层DLC膜，可以大大提高工件的使用寿命。

2）扬声器振膜　由于DLC膜与DC膜一样具有弹性模量高、密度低、热导率高等特点，因此是很好的扬声器振膜材料。

3）在计算机上的应用　可以作为磁盘的磁介质保护层，用PCVD法制备的DLC膜，膜面光滑平整，硬度高，无针孔，因此既耐磨又足够薄，不会影响存储密度；可以作为将来计算机芯片的电绝缘膜，可以获得理想的电绝缘性、冷却性能和抗划伤性能；还可用作光刻电路板用掩膜，可以允许激烈的机械和化学腐蚀方法除去表面的污染物等。

4）电子学上的应用　用5 nm厚的DLC膜作绝缘膜制成MIS（金属-绝缘层-半导体）结构可用作光敏元件和电容传感器；用100 nm厚的DLC膜作绝缘膜制成MIS结构可用于信息的录入与读出；用C层和DLC膜交替出现的多层结构可制成具有共振隧道效应的结构。

5）医学上的应用　一系列体外实验表明DLC膜涂层有很好的细胞相容性和血液相容性，并可同时满足力学性能和耐腐蚀性能的要求，有希望成为一种未来的生物膜材料，用于骨植人和人工心脏植人。

6）在光学上的应用　可用作保护层和抗反射膜；太阳能光热转换层；光学一次写人记录介质；发光材料等。

3.5 发展前景与存在的问题

性能优异的类金刚石碳膜已成为新材料领域的研究开发重点之一，随着工作的深入，无论是在基础研究领域还是在应用开发领域都取得了很大的进展。类金刚石碳膜已进入产业化生产阶段，随着生产成本的进一步降低，类金刚石碳膜必将在诸多领域发挥越来越重要的作用。

对DLC膜的研究发展到现在，虽然已取得了很大成就，但是仍存在一些问题有待解决，如膜与基体的结合能力差，膜内应力高等，这需要对类金刚石碳膜的成核、生长机理进行深入的探讨，以便对其过程进行控制，实现膜的定向生长和外延生长，完善类金刚石碳膜的沉积和生长技术。另外，目前用于制备类金刚石碳膜的各种方法都要求基体有较高的温度，如何降低基体温度又不影响膜的质量也是要解决的重点问题。

编写：郑永平（清华大学）

第 7 章　C_{60} 和碳纳米管

1996 年，Smalley、Curl 和 Kroto 因发现 C_{60} 而获得诺贝尔化学奖，他们的发现发表于 1985 年 11 月出版的 Nature 杂志上。1991 年 Ijima 发现了碳纳米管。由此兴起了世界性的纳米材料及技术的研究热潮。

C_{60} 及碳纳米管的结构在第 1 章 1.4 中已作了基本的介绍。C_{60} 是一系列笼状碳的代表，而碳纳米管可以看作是 C_{60} 或其他笼状碳被拉长后的状态。所有这些都属于富勒烯或富勒碳。

至今发表或出版的关于富勒烯的研究论文及专著不胜计数。已经发现了它们许多优异、奇特的性能，有着非常广阔的应用前景，特别是碳纳米管，其性能及应用前景更加引人注目。但迄今为止，还只是应用基础的研究，实现规模化的工程应用还需要解决大量技术和经济成本问题。

因此，本章只概要介绍 C_{60} 及碳纳米管的制备及性能和应用前景。更详细的内容，需要去阅读有关的专著。

1　C_{60}

1.1　C_{60} 的制备与纯化

发现 C_{60} 时，采用的是激光蒸发石墨法，用大功率脉冲激光轰击石墨表面，产生的碳原子层碎片被氦气携带进入集结区，经气相热碰撞碳原子层片自行封闭形成富勒烯。产物中的富勒烯很少，且富勒烯种类很多，C_{60} 含量很少。此后的研究开发了很多富勒烯的制备方法，归纳而言基本上为两类方法，另一种是石墨蒸发法，另一种是芳环有机物的热解法。目前，已可制备克量级、千克量级的富勒烯。

石墨蒸发法，除了最早的激光蒸发法外，开发了电阻（高频）加热法、太阳能加热法及电弧放电蒸发等方法。电阻加热法是利用高频感应直接加热石墨而蒸发，太阳能加热法是用聚焦的阳光（能量密度达 1 200 W/cm^2）加热石墨而蒸发，都采用惰性气体保护，前者在其烟炱产物中有 8%～12%的富勒烯含量。电弧放电法是目前使用最广泛的方法，其装置示意见图 9.7-1。在约 13.3 kPa 压力的氦中，石墨棒起弧，高温下蒸发石墨，在阀门控制下，缓慢冷却，即能获得含富勒烯的黑色烟炱，在最佳工艺条件下，富勒烯的质量分数为 15%～35%。

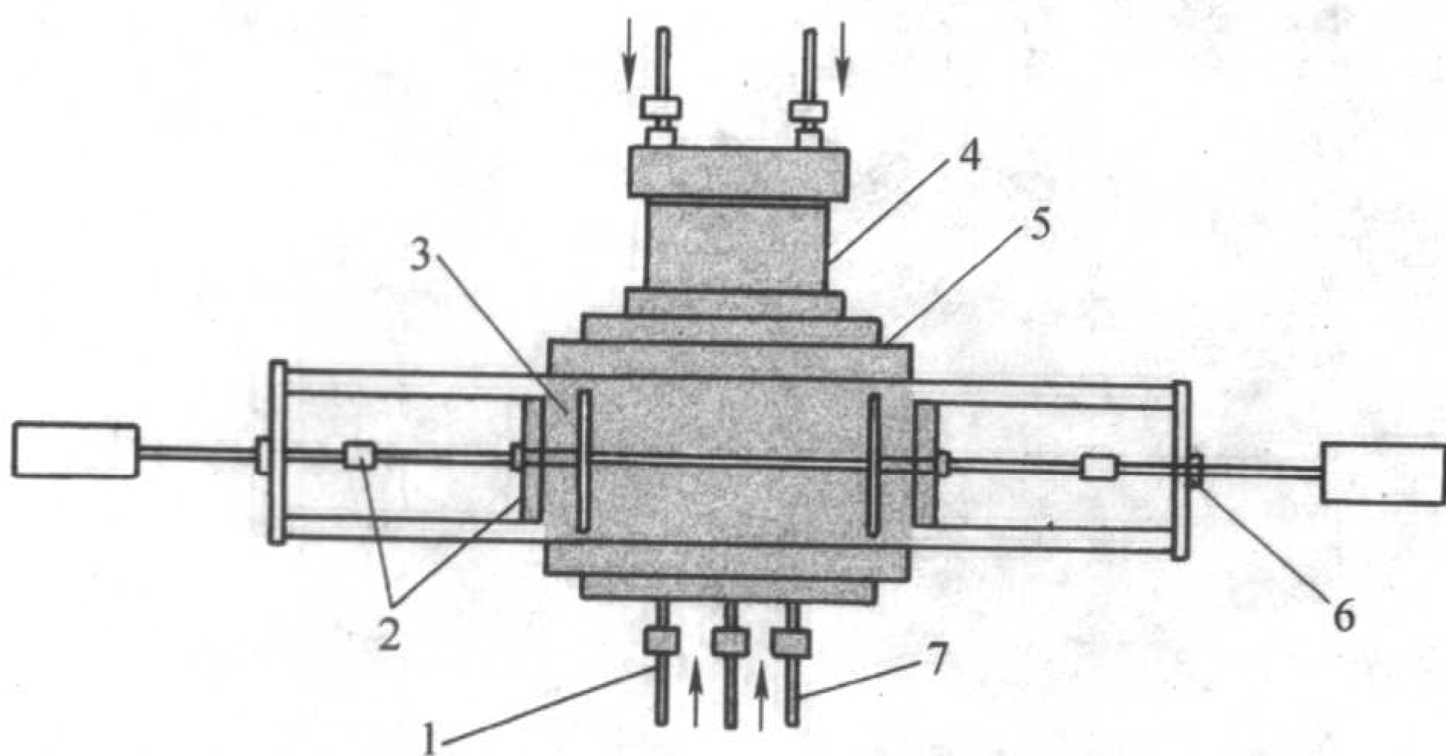


图 9.7-1　电弧法制备 C_{60} 装置示意图

1—缓冲气入口；2—绝缘体；3—石墨棒；
4—水冷铜烟囱；5—加压平衡器；
6—螺杆送入机构；7—冷却水管路

芳环有机物热解法，包括苯燃烧法、萘热裂解法以及用二苯并荧蒽、聚多炔等通过扩环等气相重排合成富勒烯。其中苯燃烧法用苯在氩、氧混合气体中不完全燃烧，得到含有 C_{60}、C_{70} 的烟炱，1 kg 苯可生成 3 g 左右 C_{60}、C_{70}。乙炔的不完全燃烧也可获得富勒烯，但产率较低。

上述方法制得的产物通常为含有 C_{60}、C_{70} 及高富勒烯的烟炱，采用萃取法或升华法提取较纯净的 C_{60} 及 C_{70} 混合物。萃取法是利用 C_{60}、C_{70} 溶于苯、甲苯及 CS_2、CCl_4 等非极性溶剂，而炭黑等其他成分不溶的特性，将产物溶于溶剂中，在苯中得到的是棕红色溶液。而后将溶液蒸发掉溶剂，得到深褐色或黑色的 C_{60}、C_{70} 混合物结晶粉末。升华法是将产物加热到 400～500℃，C_{60}、C_{70} 即从烟炱中升华，凝聚在衬底上。通常 C_{60}、C_{70} 的混合物中，C_{70} 约占 10%。C_{60}、C_{70} 混合物可用质谱仪检测，如图 9.7-2 所示，在混合富勒烯中 C_{60} 的丰度最高。

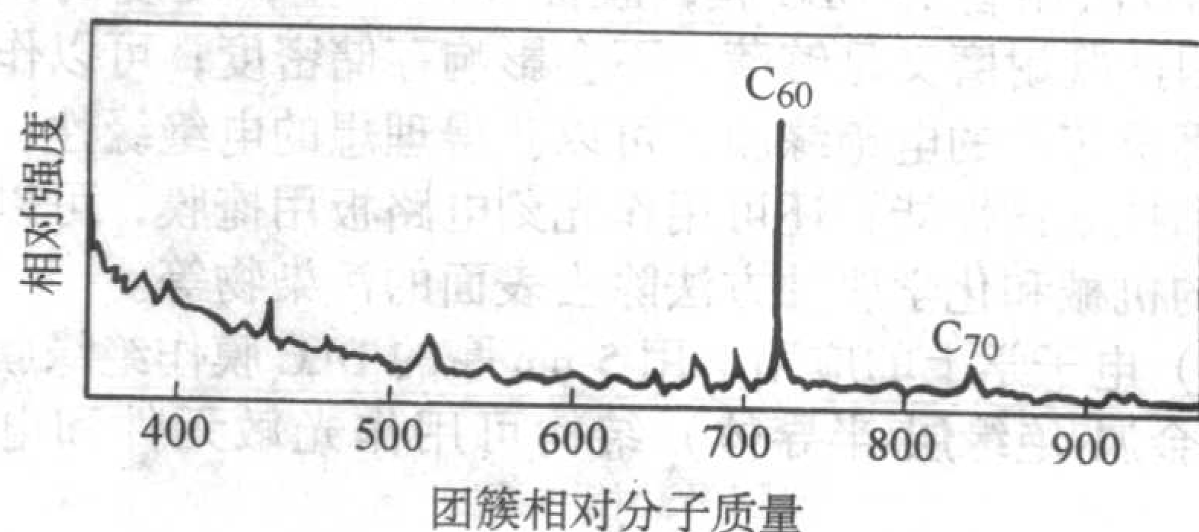


图 9.7-2　富勒烯的质谱图

为了得到纯净的 C_{60}，需对 C_{60}、C_{70} 的混合物进一步分离纯化。柱色谱法和液相色谱法可以分离 C_{60} 和 C_{70}，但效率低。比较有效的分离方法是重结晶法和络合分离法。前者利用 C_{60} 和 C_{70} 在甲苯中溶解度不同，进行重结晶分离，一次重结晶可得到 95%纯度的 C_{60}，再次重结晶可得到 98%～99%的纯 C_{60}。络合分离法是利用 C_{60} 和 C_{70} 与不同物质亲和力不同，使其中一种在溶液中形成络合物结晶，达到分离的目的。如用 $AlCl_3$ 加入混合物的 CS_2 溶液中，C_{70} 等高富勒烯形成络合物，C_{60} 在溶液中，可以分离出纯度达 99.9%的 C_{60}。

1.2　C_{60} 的性能与应用前景

C_{60} 及其他富勒烯的研究集中于制备、表征及性能研究，已经取得的成果是令人鼓舞的。C_{60} 表现出的一些特殊的性能具有令人向往的应用前景。

在化学性能方面，C_{60} 的离域大 π 键是非平面的，其电子结构芳香性较小，因而表现出较大的化学活性，可以进行氢化、卤化、氧化及其他反应。C_{60} 可以加氢得到 $C_{60}H_2$、$C_{60}H_4$、$C_{60}H_6$、$C_{60}H_{18}$、$C_{60}H_{36}$ 等氢化物，$C_{60}H_{36}$ 在某些有机溶液中还可以脱氢得到 C_{60}，这就使 C_{60} 有可能成为储氢材料。通过 C_{60} 卤化反应，可以得到 $C_{60}F_6$、$C_{60}F_{42}$、$C_{60}F_{60}$ 等，白色的 $C_{60}F_{60}$ 是一种超级润滑剂。

C_{60} 本身是绝缘体，在氦气氛中与碱金属反应，得到掺杂有一定碱金属的 M_xC_{60} 导体，并且在低温下具有超导性，表 9.7-1 给出一些 C_{60} 的碱金属化合物的超导温度。还发现 C_{60} 掺入氯化碘后具有 60 K 的超导温度。

表 9.7-1　M_xC_{60} 化合物的超导温度

M_xC_{60}	K_3C_{60}	Rb_2C_{60}	Rb_3C_{60}	$Cs_3Rb_2C_{60}$	$Cs_3Rb_3C_{60}$	$RbTlC_{60}$	$RbTl_2C_{60}$
T_c/K	18	29	30	31	33	45	48

C_{60} 具有独特的光学特性，C_{60} 和 C_{70} 的甲苯溶液对低强度

光是透明的，但对于高强光（>100 MJ/cm²）则几乎不透明，这种非线性光学性能可用于制造限光器。C_{60}与聚氨酯复合材料薄膜对于长距离传感信息的1 550 nm波长的光有良好的通过性，有可能制成新的光通讯材料。

C_{60}及其他笼状富勒炭，在笼状结构的空心可以置入其他的原子、分子，采用气相反应、液相反应及激光辐射等技术已成功将Y、La、Ni、Co、Fe等原子置于C_{60}之中，表示为M@C_{60}，即金属M在C_{60}的笼中。如果能将放射性元素置于其中，则有可能制成置放于癌组织中的治疗药物。已经有C_{60}及其衍生物对艾滋病毒及细菌有抑制作用的研究报道。因此C_{60}在生物医学方面的应用很受重视。

C_{60}球状分子的结构十分坚固稳定，有望成为纳米机械的轴承材料。C_{60}在20~25 GPa压力下能相变成为金刚石，在气相沉积金刚石膜时，以C_{60}或碳纳米管为衬底涂层，能大大提高金刚石膜的沉积速率。

C_{60}的性能及应用，不断有新的研究成果报道，它与碳纳米管一起有望成为21世纪材料科学革命的主角。

2 碳纳米管（CNT）

碳纳米管可以看作是一个碳原子六角网状平面卷成的封闭管，管端是半球的笼状结构的帽状。由于卷曲的角度及尺度的不同，碳纳米管具有不同的结构及不同的尺寸——管径、长度等。并且往往是多层管套在一起，形成多壁碳纳米管。当管身上存在碳原子五元环、七元环时，碳纳米管还会发生弯曲。所以碳纳米管的结构十分丰富。纳米结构的量子效应加之结构的多样性，赋予碳纳米管许多特异的性能。表9.7-2给出单壁碳纳米管的一些特性。而且碳纳米管的制备比较容易，国内已有每小时千克级的制备装置。近年在富勒烯的研究中，更多关注于碳纳米管，它的实际工程应用也许会更快。

表9.7-2 单壁碳纳米管的特征

性能	尺寸	密度 /g·cm^{-3}	拉伸强度 /GPa	弯曲性能	载流量 /A·cm^{-2}	场致发射	热导率 /W·(m·K)$^{-1}$	高温稳定性
CNT	直径 0.4~1.8 nm	1.33~1.40	4.5	大角度弯曲去载后恢复原状	1×10^9	1~3 V/μm的场激活磷发荧光	室温下，可达6 000	真空下2 800℃空气中750℃稳定
比较	电子蚀刻可得50 nm宽几纳米厚的线；CF直径6~7 μm	Al：2.70 CF：1.76	高强钢：2；CF：3.6~7.4	金属及CF在晶界处断裂	铜线在1×10^{6}时烧蚀	钼探针发光需50~100 V/μm且发光寿命短	纯金刚石为3 320	微芯片中导线600~1 000℃熔化；CF在350~400℃氧化

2.1 碳纳米管的制备及纯化

碳纳米管的制备方法与装置基本上是从气相沉积碳纤维及C_{60}的制备方法和装置发展而来。电弧法、激光法、离子束法、太阳能法等，也是石墨被蒸发，在过渡金属催化剂作用下形成碳纳米管，而燃烧法、催化裂解法则是烃类热解在催化剂作用下形成碳纳米管。常用的制备方法有电弧法、激光法及催化裂解法。

电弧法，以石墨与过渡金属混合物作阳极，在阴极上有水冷的铜辅助电极，生成的碳纳米管在水冷铜阴极上沉积，通常成束状。过渡族金属可以填充在碳纳米管内，适当组合的这种碳纳米管有可能用作磁记录材料。

激光法，在高温以激光束蒸发石墨与过渡金属的复合材料棒，在水冷铜收集器上沉积出碳纳米管，其收得率可达70%，采用合适的催化剂可以得到以单壁碳纳米管为主的产物。

现在使用较多的是催化裂解法，这种方法有望成为工业规模制备碳纳米管的方法。催化裂解法分为基种法和浮动法两种。前者是将催化剂微粒预先分散在基板上，常用的催化剂为Fe、Co、Ni及其化合物，基板置于反应器中，高温下烃类蒸气裂解，在催化剂作用下，生长出碳纳米管。浮动法是将碳源气体与金属有机化合物蒸气一起导入反应器。在一定温度下，有机化合物中分解出金属原子并聚集成催化剂颗粒，碳源气体裂解并在催化微粒上生长成碳纳米管，整个过程中，催化剂与碳纳米管悬浮在反应器内的气氛中。图9.7-3为浮动法制备碳纳米管装置示意图，苯为碳源，二茂铁为催化剂前驱体，载气为氢，含硫有机化合物噻吩为碳纳米管生长促进剂。合理设计装置，使生成的碳纳米管随载气输出，收集，能实现碳纳米管的连续制备。

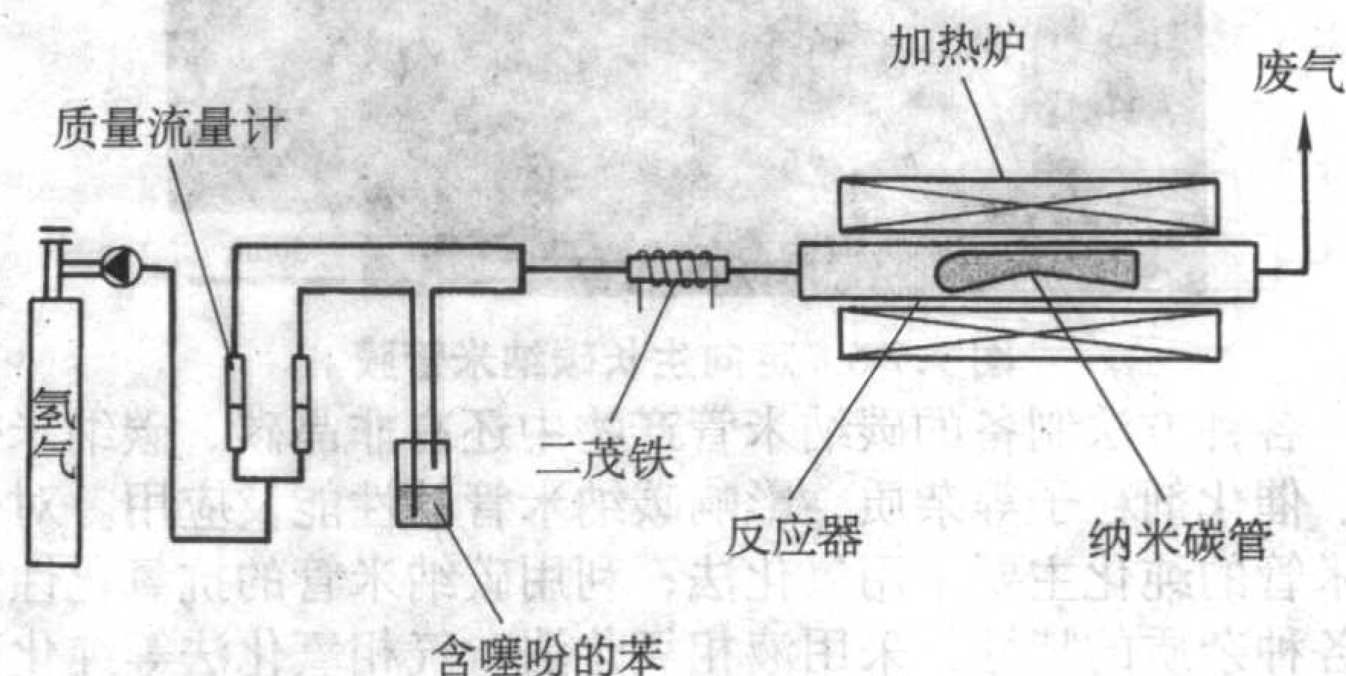


图9.7-3 浮动法制备碳纳米管装置示意图

各种制备方法和装置，适当调整反应温度、压力、浓度及催化剂类型、催化剂粒子的大小等参数，可以分别制备出单壁管或多壁管。图9.7-4及图9.7-5示出碳纳米管的形态。

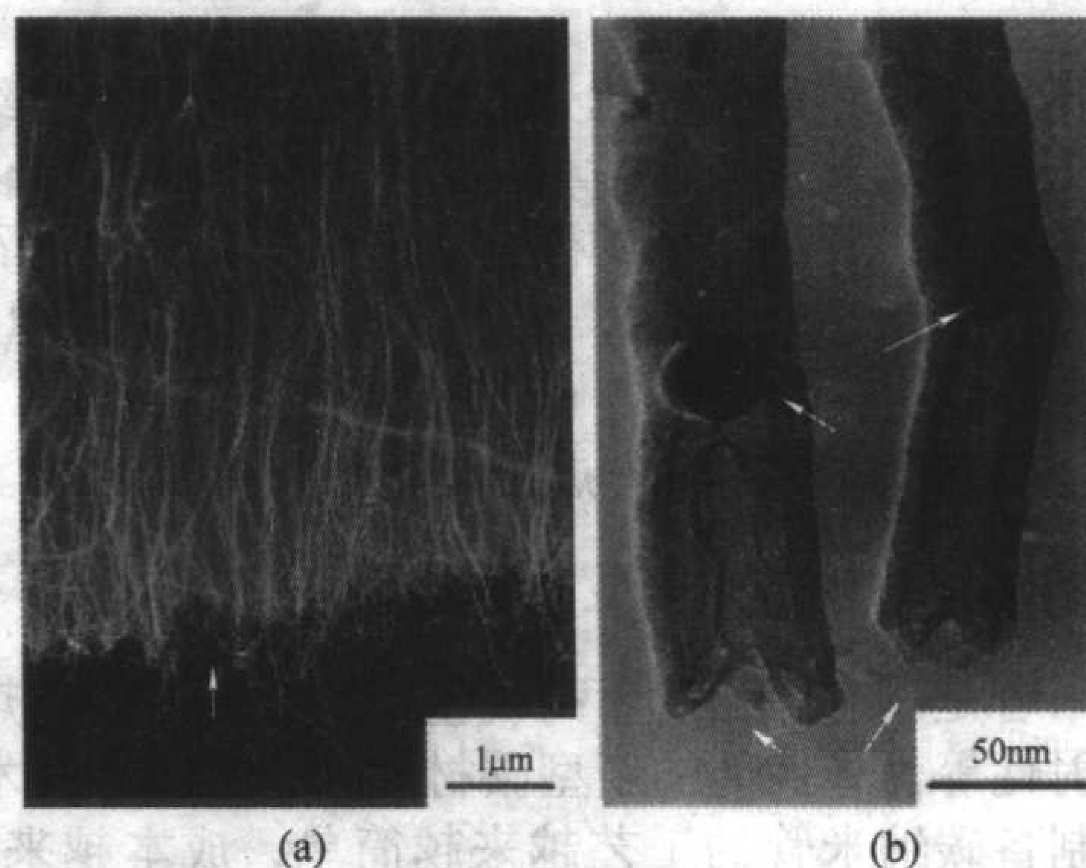
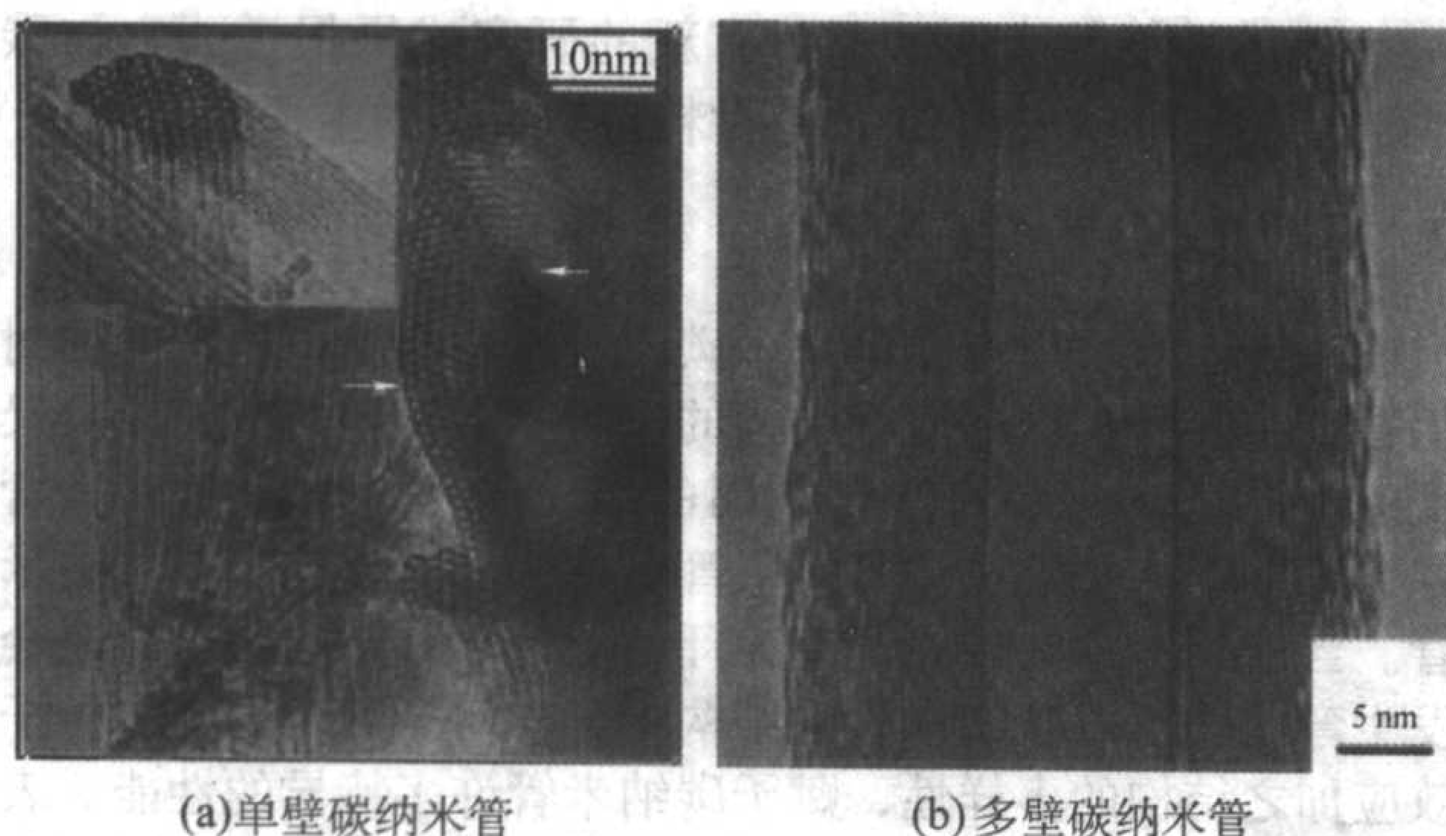


图9.7-4 碳纳米管形态



(a)单壁碳纳米管　　(b)多壁碳纳米管

图 9.7-5　单壁碳纳米管和多壁碳纳米管 HRTEM 形态

单壁纳米碳管直径最小可达 0.4 nm，再小就失去稳定性，大的可为纳米级，通常直径在 0.8～2.0 nm 范围。碳纳米管的长径比都在 1 000 以上，目前已经制备出数百毫米长的单壁碳纳米管长丝。多壁碳纳米管由两层以上甚至几十层同心管套叠，直径一般在 4 nm 以上，少数的可达数十纳米。通常认为碳纳米管直径在 50 nm 以下，再大则属于纳米碳纤维。

通常制备的碳纳米管成絮状，管束无取向，而对于场发射器件、电子探针等要求碳纳米管定向阵列排列。定向碳纳米管可以采用具有定向纳米孔阵列的氧化铝作模板，或以硅片、石英片等作基板，控制适当工艺参数使碳源气体催化裂解，得到定向生长的碳纳米管，如图 9.7-6 所示。可以制备出从数微米到数毫米厚的定向生长碳纳米管膜。

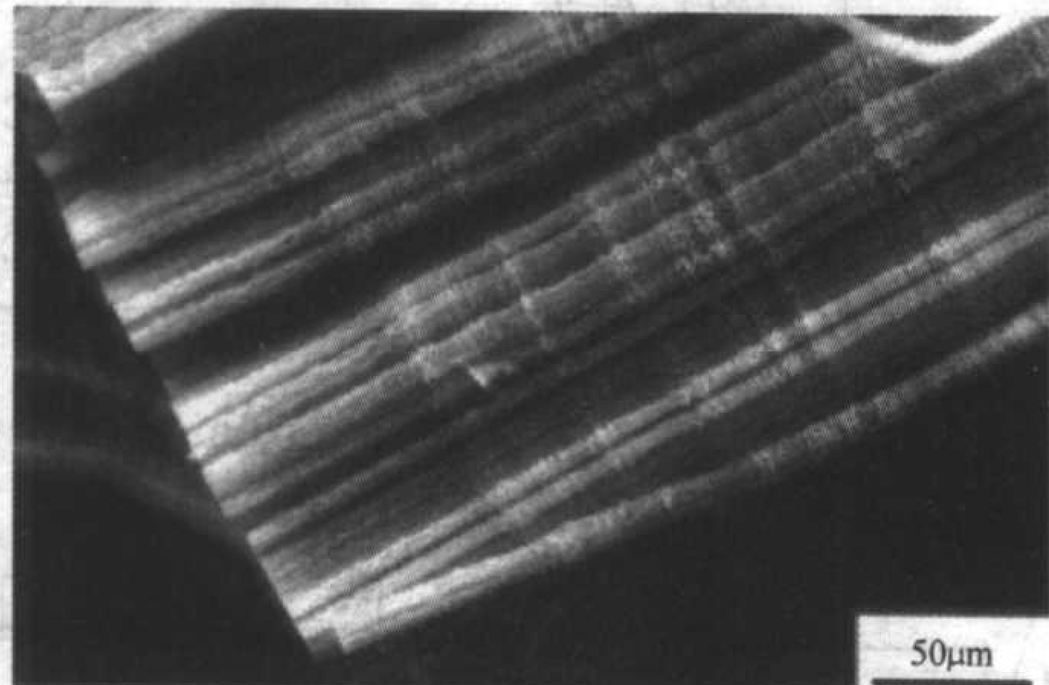


图 9.7-6　定向生长碳纳米管膜

各种方法制备的碳纳米管产物中还有非晶碳、碳纳米微粒、催化剂粒子等杂质，影响碳纳米管的性能及应用。对碳纳米管的纯化主要采用氧化法，利用碳纳米管的抗氧化性高于各种杂质的特性，采用液相氧化法、气相氧化法等纯化碳纳米管。液相氧化法通常使用高锰酸钾、强酸等，如催化裂解法制备的碳纳米管粗品中含有氧化硅、镍、铝等杂质，先用 20%的氢氟酸浸泡 15 h，洗净后再用 22%的硝酸处理 15 h，洗净后过滤烘干，可得纯度 95%以上的碳纳米管。气相氧化法采用空气（氧气）或二氧化碳在一定温度下氧化处理去除杂质。

类似传统碳材料的石墨化处理，还可以采用高温纯化的方法。将碳纳米管经 2 500℃高温处理，非晶碳、催化剂等杂质被去除，同时碳纳米管的微晶取向性提高，成为石墨纳米管（GNT）。2 500℃处理后，纳米管的 d_{002} 由 0.339 1 nm 降到 0.336 8 nm，L_a 从 20.186 nm 提高到 29.504 nm，L_c 从 11.405 nm 增加到 16.669 nm，成分分析，接近 100%C。

2.2　碳纳米管的性能及应用前景

碳纳米管是具有高强度、高模量、高导电、高导热、优良的场发射性等优异性能的新型碳材料，并且随着技术开发的进展，制备碳纳米管的工艺越来越简单，成本越来越低，因而碳纳米管有望在众多科学技术领域发挥重要作用。

力学性能上，单根的单壁碳纳米管模量可达 1 TPa 左右，强度达 45 GPa。纳米管束由于结构缺陷，模量降低到约 100 GPa。作为一种具有良好导电、导热性的高比强、高比模的纤维，本身可以作为一种超强纤维材料，并有望成为一种优良的增强剂用于复合材料。实验研究碳纳米管与尼龙-6 的复合材料，抗拉强度达 130 MPa，冲击韧度 4 kJ/m²，伸长率达 31%。用质量比为 15%的纳米管增强环氧树脂，抗拉强度由纯树脂的 17.3 MPa 提高到 CNT 增强的 40.6 MPa 和 GNT 增强的 54.3 MPa。2%的碳纳米管与非晶的 $Fe_{82}P_{18}$ 合金复合，室温强度提高了 120%。碳纳米管作为增强剂使用，在技术方面要解决碳纳米管的表面处理和纳米管的分散问题。

碳纳米管的电性能与其结构有关。对单壁碳纳米管，能带计算表明，对（n，n）扶手椅型单壁碳纳米管为金属导电性质；对（n，0）锯齿型单壁碳纳米管，只有指数 n 为 3 的整数倍时，为金属性，其他则为半导体性；对（n，m）螺旋形或手形单壁碳纳米管只有 $2n+m$ 为 3 的整数倍时，为金属性，其他则为半导体性。因此，大约 1/3 的单壁碳纳米管为金属性的，另外 2/3 为半导体性的。对双壁碳纳米管，层间的相互作用对各层的电子能带结构影响很小，保持各自的电性能，因此同轴的导体和半导体单壁碳纳米管构成的双壁碳纳米管是理想的绝缘纳米导线，有望在纳米电子器件中得到应用。当单壁碳纳米管管身中出现五元环、七元环结构缺陷形成异质结时，异质结的两边纳米管的螺旋结构的改变可能成为金属/半导体碳纳米管异质结，成为一个纳米二极管。如果能有控制地制备这类纳米结构就可以得到纳米半导体器件，进而构成纳米电子大规模集成电路。多壁碳纳米管结构复杂，目前对其电子状态研究还比较少，但从总体性能看，接近于石墨的电性质。

已经制备出数十厘米的单壁碳纳米管长丝，其导电性、载流能力及场发射性均十分优异，可直接用于纳米导线（室温电阻率 $7\times10^{-6}\ \Omega\cdot m$）、场发射器件（阈值场强约 0.5 V/μm）及高能电子束源。定向生长碳纳米管薄膜具有良好的场发射特性，可以在较低的阈值场强下（<2 V/μm）达到较高的发射电流密度（5 mA/cm²），是很有希望的平板显示器的阴极材料。

碳纳米管因其独特的电性能及纳米尺度，还可以作为原子力显微镜及扫描电镜的探针，不仅大大提高分辨率，而且可以作成纳米工具，对 DNA 及其他分子进行操作。从而在纳米材料、分子电子器件及生命科学中发挥重要作用。

碳纳米管具有很大的比表面积及独特的表面特征，在电化学电容器电极材料上有很好应用前景，可能用作超大容量电容器的电极材料。以碳纳米管的压制体为电极、硫酸为电解液制备的实验电化学电容器，性能优于活性炭电极，体积比电容达到 26.4 F/cm³，已制备出直径 50 mm、厚 10 mm 的 100 F 电容器。

碳纳米管由于其独特的结构和性质，作为储氢材料很有前途。碳纳米管的制备方法、后处理方法的不同，影响其结构及表面特性，因而影响其储氢量。图 9.7-7 给出基种法制备的碳纳米管（S-CNTs）和浮动法制备的碳纳米管（F－CNTs）在不同温度热处理后的储氢量。可以看到 S－CNTs 的储氢量相对较低，并且高温处理的影响不明显，而 F－CNTs 处理温度明显影响储氢量，且储氢量比 S－CNTs 高得多。定向碳纳米管具有较好的储氢性能，最大储氢质量分数可达 3.4%。

在电化学储氢时，通常 CNT 混合金属粉添加黏结剂压制在泡沫镍集电极上作工作电极，在三极半电池体系中进行恒流充放电实验测定。金属粉的作用为提高电极导电性，使储氢过程在体系中得以实现，同时有对储氢过程的催化作用。定向碳纳米管与铜粉混合后有显著的储氢性能，最高比电量为 1 625 m·Ah/g，相当于储氢质量分量 5.7%。

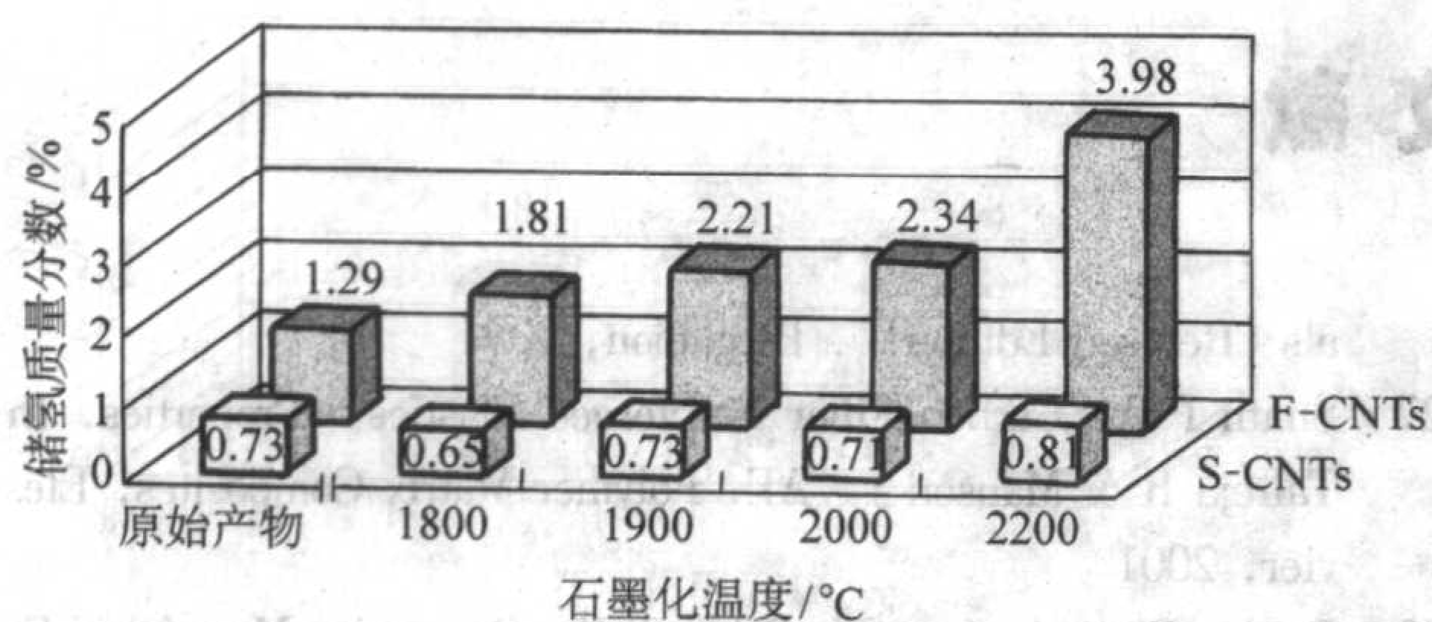


图 9.7-7　室温下压力 10 MPa 时 CNT 的储氢量

由于碳纳米管具有特殊的孔结构及大的比表面积，因此具有很好的吸附性能，有望在环保材料中得到应用。实验表明，碳纳米管对污水中重金属离子的吸附去除效果要比活性炭好得多，如表 9.7-3 所示。

表 9.7-3　碳纳米管与活性炭对一些金属离子吸附量的比较

吸附剂	吸附量/mg·g^{-1}			实验条件	
	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	pH	温度/K
CNT	97.08	28.49	10.86	5.0	298
粒状 AC	15.58	5.08	3.37	5.0	303
粉状 AC	26.90	4.45	3.37	5.0	303

本章所讨论的 C_{60} 及 CNT 的性能及应用方面的数据，基本都是实验研究数据。大量新的研究及信息还在不断报道，大规模的工程应用及工程数据相信不久的将来就会出现。

编写：沈万慈（清华大学）

参考文献

1 Burchall, Timothy D. Carbon Materials for Advanced Technologies. Oxford: Pergamon , 1999
2 沈曾民主编．新型碳材料．北京：化学工业出版社，2003
3 王世华，陈梓云，王茹．碳的线型同素异形体——卡宾(Carbyne)研究进展．新型碳材料，1999，14 (1)：73～79
4 Iijima S, Helical. Microtubules of Graphite Carbon. Nature, 1991, 354: 56～58
5 Bundy F P, Bassett W A, Weathers M S, et al. The Pressure－Temperature Phase and Transformation Diagram for Carbon; updated through 1994. Carbon, 1996, 34: 141～153
6 Zabel H, Solin S A (Eds) . Graphite Intercalation Compounds I. Berlin: Springer－Verlag, 1990
7 Zabel H, Solin S A (Eds) . Graphite Intercalation Compounds II. Berlin: Springer－Verlag, 1992
8 Spear K E, Phalps A W, White W B. Diamond Polytypes and Their Vibrational Spectra. J Mater Res, 1990 (5) 2277～2285
9 Heimann R B, Evsyukow S E. Carbon Allotropes: A Suggested Classification Scheme Based on Valence Hybridization. Carbon, 1997.35, 1654～1658
10 李炳炎主编．炭黑生产与应用手册．北京：化学工业出版社，2000
11 杨国华主编．碳素材料：上、下册．北京：中国物质出版社，1999
12 张家埭．碳材料工程基础．北京：冶金工业出版社，1992
13 徐淘主编．石墨制品工艺学．武汉：武汉工业大学出版社，1992
14 王曾辉，高晋主编．碳素材料．上海：华东化工学院出版社，1991
15 陆玉峻编．电碳．北京：机械工业出版社，1995
16 李士贤，姚建，林定浩编．石墨．北京：化学工业出版社，1991
17 沈饧华．密封材料手册．北京：中国石化出版社,1991
18 孟敬荣主编．中国密封产品手册．北京：化学工业出版社，2002
19 Michio Inagaki. New Carbons—Control of Structure and Functions. Elesiver, 2000
20 Paul J, Walsh. Carbon Fibers. In: Steven L Donaldson and Daniel B Miracle. ASM Handbook. Vol 21, Composites. ASM International, 2001, 35～40
21 左铁镛主编．新型材料－人类文明进步的阶梯．北京：化学工业出版社，2002
22 Guneri Akovali. Handbook of Composite Fabrication. Shawbry: PAPRA Technology Ltd, 2001
23 S. 阿达纳主编．威灵顿产品用纺织品手册．徐朴等译．北京：中国纺织出版社，2000
24 贺福，王茂章．碳纤维及其复合材料．北京：科学出版社，1995
25 杨桂等．编织结构复合材料制作、工艺及工业实践．北京：科学出版社，1999
26 Mills P J and Smith P A. Carbon－fiber－reinforced Plastics. In: Anthony Kelly. Concise Encyclopedia of Composite Materials (Revised Edition) . Pergamon, 1994
27 Smith P A. Carbon Fiber Reinforced Plastics－Properties. In: Talreja R & Manson J－AE. Polymer Matrix Composites. Elesvier, 2001
28 Davies P et al. In: O' Brien T K. Composite Materials: Fatigue and Fracture. ASTM STP 1110. American Society for Testing and Materials, 1991, (3): 70～88
29 The Composite Materials Handbook MIL 17, Vol 5, Ceramic Matrix Composites. ASTM International, 2002
30 Golecki I. Rapid Vapor－phase Densification of Refractory Composites. Materials Science & Engineering, 1997, R20: 37～124
31 The Composite Materials Handbook MIL 17, Vol 4, Metal Matrix Composites. ASTM International, 2002
32 Suraj Rawal. Metal－matrix Composites for Space Applications. JOM, 2001, 53 (4): 14～17
33 Jyh－Ming Tsing and Max L Lake. Vapor Grown Carbon Fiber Reinforced Aluminum Composites with very High Thermal Conductivity. J Mater Res, 1996, 10 (2): 247
34 McAllister L E and Awasthi S. Carbon－carbon composites. In: David Bloor et al. The Encyclopedia of Advanced Materials. Vol 1. Pergamon, 1994
35 Bourrat X. Structure of Pyrocarbons. In: Pierre Delhaes. Fibers and Composites. London and New York: Taloy & Francis, 2003
36 Dupel P, Bourrat X and Pailler R. Structure of Pyrocarbon Infiltrated by pure CVI. Carbon, 1995, 33 (9): 1193～1204
37 Lackey W J. Carbon－carbon Composites. In: Brschow K H J et al. The Encyclopedia of Materials: Science and Technology. Vol 2. Elsevier, 2001
38 Thomas C R. Essentials of carbon－carbon composites. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1993
39 周东晨，赵国权．金刚石合成工艺．北京：机械工业出版社，1998
40 程秋平．人工金刚石成核问题的探讨．矿冶工程，2002，22 (4)：88～90
41 周健，傅文斌，袁润章．微波等离子体化学气相沉积金刚石膜．北京：中国建材工业出版社，2002
42 朱建勇，梅炳初，李力，柴欣．CVD金刚石薄膜的制备方法及应用．炭素技术，2002，(3)：28～31
43 唐璧玉，勒九成，夏金童，陈宗章．化学气相沉积金刚石薄膜的表面过程．湖南大学学报，1996，(6)：18～21
44 杨国伟．化学气相沉积金刚石薄膜成核机理研究．人工晶体学报，1999，(4)：409～415
45 王丽军．金刚石薄膜CVD制备方法及其评述．真空与低温，2000，(6)：80～86
46 马国佳，邓新禄．类金刚石碳膜的应用及制备．真空，2002，(10)：27～31
47 周亚光．等离子体法制备类金刚石膜的研究．材料科学与工艺，1997，(3)：36～40
48 袁镇海，邓其森，罗广南，谢致薇，郑健红．类金刚石碳膜的制备、性能和应用．材料科学与工程，1994，(4)：32～38
49 Drasselhaus M S, Drasselhaus G, Eklund P C. Science of Fallerences and Carbon Nanotubes. New York: Academic press,

1996
50 Kratschmar W, Loae L P et al. Solid C60: A New Form of Carbon. Nature, 1990, 347: 354~357
51 朱宏伟，吴德海，徐才录．碳纳米管．北京：机械工业出版社，2003
52 成会明．纳米碳管制备、结构、物性及应用．北京：化学工业出版社，2002
53 吴德海，朱宏伟，张先锋等．碳纳米管的制备与应用．清华大学学报（自然科学版），2003，43（5）：577~585/589
54 Diederich F, Ettl R, Rubin Y. The higher Fullerenes: Isdation and Characterization of C76, C84, C90, C94, and C700, and Oxide of D5h－C70, Science, 1991, 252 (5005): 548~551
55 Howard J B, Lafleur A L et al. Fullerenes synthesis in Combustion. Carbon, 1992, 30 (8): 1183~1201
56 Iijima S, Ichihashi T. Single－shell Carbon Nanotubes of 1－nm Diameter. Nature, 1993, 363 (6430): 603~605
57 Zhu H W, Jiang B, Wu D H et al. Long Super－bundles of Single－Walled Carbon Nanotubes. Chm Comma, 2002, 17: 1858~1859
58 Fan S S, Chapline M G, Franulin N R et al. Self－oriented Regular Arrays of Carbon Nanotubes and their Field Emission Properties. Science, 1999, 283 (5401): 512~514
59 Dillon A C, Jones K H et al. Storage of Hydrogen in Single－Walled Carbon Nanotubes. Nature, 1997, 386 (6623): 377~379
60 Li X S, Zhu H W, Wu D H et al. Hydrogen Untake by Graphitijed Multi－Walled Carbon Nanotubes under Moderate Pressure and Room Temperature. Carbon, 2001, 39 (13): 2077~2079
61 Redded Z, Gerante C, et al, Adsorption of Several Metal Ions onto a Low－Cost Biosortent: Kinetic and Equilibrium Studies. Environmental Science & Technology, 2002, 36 (9): 2067~2073

第10篇

水泥与混凝土

主 编 隋同波

编 写 颜碧兰 文寨军 王 晶
王 玲 管学茂

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会

第1章 硅酸盐系列通用水泥

1 概述

自1824年英国人J.Aspdin发明了波特兰水泥至今一百多年的历史中，水泥为人类社会进步及经济发展作出了巨大贡献，同时，水泥产品不断发展并被赋予新的功能以适应社会发展的需要。由于水泥具有丰富的原料资源、相对较低的生产成本、良好的胶凝性能以及与地球环境和大气圈较好的相容性，因此，在目前甚至未来相当长的时期内，水泥仍将是人类社会主要的建筑材料。在我国通用水泥主要有硅酸盐水泥、普通硅酸盐水泥、矿渣硅酸盐水泥、火山灰质硅酸盐水泥、粉煤灰硅酸盐水泥以及复合硅酸盐水泥，适用于绝大多数工业、民用建筑工程建设。这六大通用水泥都是以硅酸盐水泥熟料为主要成分，以石膏为调凝剂，不同品种之间的差别主要在于掺加混合材的种类和数量不同，从而决定了这六种水泥的性能有着基本一致的共性，同时又由于混合材料的特性致使不同品种水泥在性能上有较大的差别。硅酸盐系列水泥由于允许掺加混合材的种类和数量不同，各国水泥的名称均不统一，1992年欧洲标准化技术委员会正式颁布的ENV197中对组分作了明确规定，按一定原则把欧洲各国通用水泥的品种进行了统一，现将世界上几个有代表性的标准对通用水泥的分类列于表10.1-1中。

虽然各国对硅酸盐系列水泥品种的划分有所不同，但对硅酸盐系列水泥的基本性能和应用范围的理解是一致的，特别是近年来，随着世界经济格局的变化，世界各国的通用水泥标准也由原来的多元化向一体化发展，从而消除了过去由于产品标准和试验方法标准的不同而导致的对同种水泥所产生的不同理解，水泥标准的一体化主要表现在以下几个方面：①试验方法标准向ISO标准靠拢，据统计，世界主要水泥生产国中已有65%的国家采用了ISO679水泥胶砂强度检验方法，另有11%的国家已决定采用ISO标准；②通用水泥标准的命名和组成将逐渐趋向统一；③在国家标准中明确规定波特兰水泥中允许掺加5%以下混合材，以往波特兰水泥中是不允许掺加任何混合材料的，但自20世纪70年代初期世界出现能源危机后，许多西方工业发达国家从节能出发开始重视在水泥中掺加混合材，目前允许在波特兰水泥中掺加5%以下矿渣、火山灰、粉煤灰或石灰石的国家有日本、韩国、南非、奥地利、德国、荷兰、法国等17个国家，并已列入ENV197中，我国在1992年修订GB175标准时已允许在Ⅱ型硅酸盐水泥中掺加5%以下的石灰石或矿渣；④按水泥强度划分等级的越来越多，将水泥按强度划分等级对合理使用水泥和保证配制混凝土的稳定是十分有利的；⑤简化强度试验龄期，大多数国家标准中采用两个强度试验龄期；⑥水泥强度的波动范围、均匀性和强度保证率已开始进入国家标准条款中；⑦关于碱含量的规定，许多国家标准将碱含量的规定列入了标准，但绝大多数规定的碱含量指标是选择性和有条件的，即当水泥配制混凝土所用的集料具有活性而需要采用低碱水泥时，才对水泥有碱含量的限制要求；⑧许多国家的标准中增加了Cl^-指标。基于上述世界新动向，我国于1999年重新修订了GB175《硅酸盐水泥、普通硅酸盐水泥》、GB1344《矿渣硅酸盐水泥、火山灰质硅酸盐水泥及粉煤灰硅酸盐水泥》以及GB12958《复合硅酸盐水泥》三项通用水泥产品标准，与原标准相比主要有以下几个方面的变化：

① 水泥强度检验方法由等同采用ISO679的GB/T17671—1999水泥胶砂强度检验方法（ISO法）代替GB177—85；

② 在条款中明确规定水泥粉磨时掺加的助磨剂必须符合JC/T667—1997《水泥粉磨用工艺外加剂》；

③ 水泥标号改为水泥强度等级；

④ GB1344—1999《矿渣硅酸盐水泥、火山灰质硅酸盐水泥及粉煤灰硅酸盐水泥》中强度等级试验龄期由7天、28天改为3天、28天。

表10.1-1 通用水泥分类

掺量 / 类型 / 国别	硅酸盐水泥类	普通硅酸盐水泥类	矿渣硅酸盐水泥类	粉煤灰硅酸盐水泥类	火山灰质硅酸盐水泥类	复合硅酸盐水泥类
中国	P·Ⅰ、P·Ⅱ 0~5%	P·O 6%~15%	P·S 20%~70%	P·F 20%~40%	P·P 20%~50%	P·C 15%~50%
欧洲五大类，11种名称、27种产品	CENⅡ (波特兰水泥) 0~5%		波特兰矿渣： CENⅡ/A-S：6%~20% CENⅡ/B-S：21%~35% 高炉水泥： CENⅢ/A：36%~65% CENⅢ/B：66%~80% CENⅢ/C：81%~90%	波特兰粉煤灰： CENⅡ/A-V：6%~20% CENⅡ/B-V：21%~35% CENⅡ/A-W：6%~20% CENⅡ/B-W：21%~35%	波特兰火山灰： CENⅡ/A-P：6%~20% CENⅡ/B-P：21%~35% CENⅡ/A-Q：6%~20% CENⅡ/B-Q：21%~35% 火山灰质水泥： CENⅣ/A：11%~35% CENⅣ/B：36%~55% 波特兰烧页岩： CENⅡ/A-T：6%~20% CENⅡ/B-T：21%~35%	波特兰复合： CENⅡ/A-M：6%~20% CENⅡ/B-M：21%~35% 复合水泥： CENⅤ/A：36%~60% CENⅤ/B：62%~80%
德国 (采用欧洲标准中的12种)	0~5%		波特兰矿渣： CENⅡ/A-S：6%~20% CENⅡ/B-S：21%~35% 高炉水泥： CENⅢ/A：36%~65% CENⅢ/B：66%~80%	波特兰粉煤灰： CENⅡ/A-V：6%~20%	波特兰火山灰： CENⅡ/A-P：6%~20% CENⅡ/B-P：21%~35% 波特兰烧页岩： CENⅡ/A-T：6%~20% CENⅡ/B-T：21%~35%	波特兰粉煤灰矿渣： CENⅡ/A-SV：6%~20%

续表 10.1-1

掺量 类型 / 国别	硅酸盐水泥类	普通硅酸盐水泥类	矿渣硅酸盐水泥类	粉煤灰硅酸盐水泥类	火山灰质硅酸盐水泥类	复合硅酸盐水泥类
日本	0～5%（6个品种：普通、早强、超早强、中热、低热、抗硫波特兰水泥）		矿渣水泥：A：5%～30%；B：30%～60%；C：60%～70%；	粉煤灰水泥：A：5%～10%；B：10%～20%；C：20%～30%；	A：5%～10%；B：10%～20%；C：20%～30%；	
美国	0（5个品种：Ⅰ型普通、Ⅱ型中抗或中热、Ⅲ型高早强、Ⅳ型低热、Ⅴ高抗硫）		矿渣改性波特兰：≤25%；波特兰矿渣：25%～70%		火山灰改性波特兰：≤15%；波特兰火山灰：15%～40%	

2 硅酸盐水泥

2.1 组成与定义

凡由硅酸盐水泥熟料、0～5%石灰石或高炉矿渣、适量石膏磨细制成的水硬性胶凝材料，称为硅酸盐水泥（即国外通称的波特兰水泥）。硅酸盐水泥分两种类型，不掺混合材的称Ⅰ型硅酸盐水泥，代号P－Ⅰ。在硅酸盐水泥粉磨时掺加不超过水泥质量5%石灰石或粒化高炉矿渣混合材的称Ⅱ型硅酸盐水泥，代号P－Ⅱ。水泥粉磨时允许加入不超过水泥质量1%的助磨剂，助磨剂须符合JC/T667—1997《水泥粉磨用工艺外加剂》。

2.2 技术要求

GB175—1999《硅酸盐水泥、普通硅酸盐水泥》标准中强度等级等同采用欧洲水泥标准ENV197——1，将硅酸盐水泥的强度等级分为42.5、42.5R、52.5、52.5R、62.5和62.5R，其技术要求见表10.1-2、各强度等级的指标见表10.1-3。

表 10.1-2 硅酸盐水泥和普通硅酸盐水泥技术要求

品质 \ 水泥品种		硅酸盐水泥 P·Ⅰ	硅酸盐水泥 P·Ⅱ	普通硅酸盐水泥 P·O	试验方法标准
不溶物		0.75以下	1.50以下	—	GB/T176
烧失量		3.0%以下	3.5%以下	5.0%以下	GB/T176
氧化镁		5.0%以下①	5.0%以下①	5.0%以下①	GB/T176
三氧化硫		3.5%以下	3.5%以下	3.5%以下	GB/T176
细度		300 m^2/kg 以上	300 m^2/kg 以上	80 μm 筛余 10%以下	GB/T8074 或 GB/T1345
凝结时间	初凝	45 min 以上	45 min 以上	45 min 以上	GB/T1346
	终凝	6.5 h 以下	6.5 h 以下	10 h 以下	GB/T1346
安定性		雷氏法膨胀 5.0 mm 以下	雷氏法膨胀 5.0 mm 以下	雷氏法膨胀 5.0 mm 以下	GB/T1346
碱含量 $Na_2O+0.658K_2O$		0.60%以下②	0.60%以下②	0.60%以下②	GB/T176

① 水泥中氧化镁的含量不得超过5.0%。如水泥经压蒸安定性试验合格，则水泥中氧化镁的含量允许放宽到6.0%。
② 若使用活性骨料，用户要求提供低碱水泥时，水泥中碱含量不得大于0.60%或由供需双方商定。

表 10.1-3 硅酸盐水泥和普通硅酸盐水泥强度等级

品种	强度等级	抗压强度/MPa		抗折强度/MPa	
		3 d	28 d	3 d	28 d
硅酸盐水泥	42.5	17.0	42.5	3.5	6.5
	42.5R	22.0	42.5	4.0	6.5
	52.5	23.0	52.5	4.0	7.0
	52.5R	27.0	52.5	5.0	7.0
	62.5	28.0	62.5	5.0	8.0
	62.5R	32.0	62.5	5.5	8.0
普通硅酸盐水泥	32.5	11.0	32.5	2.5	5.5
	32.5R	16.0	32.5	3.5	5.5
	42.5	16.0	42.5	3.5	6.5
	42.5R	21.0	42.5	4.0	6.5
	52.5	22.0	52.5	4.0	7.0
	52.5R	26.0	52.5	5.0	7.0

2.3 性能特点

水泥的性能实质上是水泥生产厂工艺水平和管理水平的综合体现，并不是一个绝对的概念，但各品种由于其组成的不同，体现在水泥性能上有所差别。硅酸盐水泥性能与熟料的矿物组成、煅烧质量和粉磨细度等有关。①硅酸盐水泥的密度一般为3.10～3.20 g/cm^3，容重大约为1 300～1 600 kg/m^3。②硅酸盐水泥的凝结时间较其他通用水泥品种短，具有快硬、早强的特点，3 d抗压强度达到28 d的50%以上。由于目前我国大多数水泥生产企业仍然是采用将混合材与水泥熟料混合粉磨工艺，使得混合材粒度较粗，混合材活性未能充分发挥，因此在所有影响因素中混合材掺量对水泥强度

的影响最明显，对于不掺混合材的硅酸盐水泥来说，其水泥强度等级较高，基本上ISO强度均在52.5级以上。③硅酸盐水泥的抗冻性和耐磨性均较好。④硅酸盐水泥的抗硫酸盐侵蚀能力与熟料中C_3A和C_3S有关，美国ASTM标准中Ⅳ型和Ⅴ型抗硫硅酸盐水泥是通过控制熟料中C_3A和C_3S含量来提高水泥的抗硫酸盐侵蚀性能的。⑤由于硅酸盐水泥水化速度快，放热较集中，因此与掺混合材的水泥相比，水化热较高。⑥硅酸盐水泥对外加剂较敏感，在使用表面活性外加剂作助磨剂或减水剂时，硅酸盐水泥较其他掺混合材水泥具有更好的效果，其中尤以熟料中C_3A含量较低，C_3S含量较高的水泥更能充分发挥减水剂的分散、塑化和减水效应，因此硅酸盐相较高的水泥更能充分发挥表面活性剂的作用。

2.4　适用范围

硅酸盐水泥是优良的水泥品种，可广泛应用于各种工业与民用建筑，特别适宜配制高标号混凝土、大型钢筋混凝土、预应力混凝土、低温下施工混凝土。在大型工业厂房、高层建筑、桥梁、道路、机场等重要工程中应优先选用硅酸盐水泥。但目前我国硅酸盐水泥生产量较少，主要用于重点工程。

3　普通硅酸盐水泥

3.1　组成与定义

凡由硅酸盐水泥熟料、6%～15%混合材料、适量石膏磨细制成的水硬性胶凝材料，称普通硅酸盐水泥（简称普通水泥），代号P·O。

掺活性混合材料时，最大掺量不得超过15%，其中允许用不超过水泥质量5%的窑灰或不超过水泥质量10%的非活性混合材料来代替。

掺非活性混合材料时，允许用最大掺量不超过水泥质量10%的非活性混合材料来代替。水泥粉磨时允许加入不超过水泥质量1%的助磨剂，助磨剂须符合JC/T667—1997《水泥粉磨用工艺外加剂》。

其中允许掺入普通水泥中的活性混合材料为符合GB/T203、GB/T1596、GB/T2847标准要求的粒化高炉矿渣、粉煤灰、火山灰质混合材料以及石灰石、砂岩。石灰石中三氧化二铝含量不得超过2.5%。

3.2　技术要求

GB175—1999《硅酸盐水泥、普通硅酸盐水泥》标准将普通硅酸盐水泥强度等级分为32.5、32.5R、42.5、42.5R、52.5和52.5R，其技术要求见表10.1-2，各强度等级的指标见表10.1-3。

在大多数国外水泥标准中并没有类似我国把普通水泥作为单列品种，而是统统归为掺混合材水泥，并对混合材的掺量又进行分类；在我国普通硅酸盐水泥的产量大，由于普通水泥中混合材的掺入量有限，其性能与硅酸盐水泥基本相似（见表10.1-4），但与大掺量混合材的水泥相比，水泥性能差别较大，因此我国标准中仍将混合材掺量在6%～15%的普通水泥作为单列品种。

3.3　性能特点

普通硅酸盐水泥的性能主要取决于水泥熟料，由于其中的混合材掺量较少，只起辅助作用，因此普通水泥的各种性能与硅酸盐水泥没有根本区别，见表10.1-4。

但普通水泥中毕竟掺入少量混合材，与硅酸盐水泥相比整体性能趋势有一定的差异，通过对国内40家管理较好的水泥企业所生产的这两种水泥的强度等级以及早期强度增进率进行统计（见表10.1-5），结果证明，硅酸盐水泥大多数强度等级较高，而普通水泥既有高强度等级，也有相当数量的中、低强度等级；并且与硅酸盐水泥相比，普通水泥早期强度增进率较低，抗冻性、耐磨性稍有下降，耐硫酸盐侵蚀性增强，当普通水泥使用火山灰质混合材料时，水泥的需水量增大，干缩性能略有下降。

表10.1-4　硅酸盐水泥和普通水泥性能比较

组别	1		2	
水泥品种	硅酸盐	普通	硅酸盐	普通
混合材用量/%	—	矿渣15	—	火山灰15
标准稠度用水量/%	24.39	24.44	25.50	26.88
终凝时间/min	269	261	229	223
胶砂28 d相对抗压强度/%	100	97.5	100	102
耐蚀系数/%	0.35	0.38	0.37	0.53
水化热/$kJ\cdot kg^{-1}$	227	244	279	277
泌水率/%	31.0	31.3	33.6	26.3
混凝土28 d相对抗压强度/%	100	102.7	100	97.6
抗冻性/%	39.58	42.96	—	—
耐磨性（磨损量）/%	4.06	4.38	—	—
干缩率（6月）/%	—	—	0.243	0.251

表10.1-5　普通水泥和硅酸盐水泥的强度等级及强度增进率统计

水泥品种	水泥强度增进率/%		水泥强度等级的比例/%	
	3 d	28 d	425#	525#
普通水泥	54	100	41	59
硅酸盐水泥	59	100	0	100

3.4　适用范围

由于普通水泥中混合材的掺入量有限，其性能与硅酸盐水泥相似，因此这种水泥适应性较强，可广泛应用于各种工业和民用建筑工程。

4　矿渣硅酸盐水泥

4.1　组成与定义

凡由硅酸盐水泥熟料和粒化高炉矿渣、适量石膏磨细制成的水硬性胶凝材料称为矿渣硅酸盐水泥（简称矿渣水泥）。水泥中粒化高炉矿渣掺加量按质量分数计为20%～70%，允许用石灰石、窑灰、粉煤灰和火山灰质混合材料中的一种材料代替，代替数量不得超过水泥质量的8%，替代后水泥中的粒化高炉矿渣不得少于20%。水泥粉磨时允许加入符合JC/T667规定的助磨剂，加入量不得超过水泥质量的1%。对混合材料的要求同3.1节。

4.2　技术要求

GB1344—1999《矿渣硅酸盐水泥、火山灰质硅酸盐水泥及粉煤灰硅酸盐水泥》标准中将矿渣硅酸盐水泥强度等级分为32.5、32.5R、42.5、42.5R、52.5和52.5R，其技术要求见表10.1-6、各强度等级的指标见表10.1-7。

表 10.1-6　矿渣水泥、火山灰水泥和粉煤灰水泥技术要求

品质 \ 水泥品种		矿渣硅酸盐水泥 P·S	火山灰质硅酸盐水泥 P·P	粉煤灰硅酸盐水泥 P·F	试验方法标准
氧化镁		5.0%以下①	5.0%以下①	5.0%以下①	GB/T176
三氧化硫		4.0%以下	3.5%以下	3.5%以下	GB/T176
细度		80 μm 筛余 10%以下	80 μm 筛余 10%以下	80 μm 筛余 10%以下	GB/T1345
凝结时间	初凝	45 min 以上	45 min 以上	45 min 以上	GB/T1346
	终凝	10 h 以下	10 h 以下	10 h 以下	GB/T1346
安定性		雷氏法膨胀 5.0 mm 以下	雷氏法膨胀 5.0 mm 以下	雷氏法膨胀 5.0 mm 以下	GB/T1346
碱含量 $Na_2O+0.658K_2O$		供需协商	供需协商	供需协商	GB/T176

① 水泥中氧化镁的含量不得超过 5.0%。如水泥经压蒸安定性试验合格，则水泥中氧化镁的含量允许放宽到 6.0%；熟料中氧化镁含量为 5.0%～6.0%时，如矿渣水泥中混合材总掺量大于 40%或火山灰水泥、粉煤灰水泥中混合材掺加量大于 30%，制成的水泥可不做压蒸试验。

表 10.1-7　矿渣水泥、火山灰水泥和粉煤灰水泥强度等级

强度等级	抗压强度/MPa		抗折强度/MPa	
	3 d	28 d	3 d	28 d
32.5	10.0	32.5	2.5	5.5
32.5R	15.0	32.5	3.5	5.5
42.5	15.0	42.5	3.5	6.5
42.5R	19.0	42.5	4.0	6.5
52.5	21.0	52.5	4.0	7.0
52.5R	23.0	52.5	4.5	7.0

4.3　性能特点

矿渣水泥中混合材料的掺加量较多，因此在性能上，与硅酸盐水泥和普通水泥相比有较大的变化。矿渣掺加量越多，水泥的性能变化越显著。试验研究表明，当矿渣的掺加量少于 15%时，普通水泥与硅酸盐水泥的性能差别很小。当矿渣掺加量较多时，普通水泥与硅酸盐水泥的性能差别逐渐加大；同时矿渣水泥的性能与水泥熟料组成、矿渣成分及活性、石膏的组成结构有很大关系，为使矿渣水泥具有良好的强度性能，熟料的矿物组成和矿渣的化学成分之间保持一定的关系。用碱性矿渣生产矿渣水泥时，熟料中应含有 55%～65%C_3S 和 10%以下的 C_3A，若用酸性矿渣时，熟料中必须有 60%～70%C_3S 和 8%以下的 C_3A。

矿渣硅酸盐水泥的基本特点是：①早期强度低、后期强度增进大，众所周知，矿渣具有潜在水硬活性，水化速度较慢，在碱激发下才能加速，而矿渣水泥中的矿渣粒度较粗，矿渣的活性没有充分发挥，因此矿渣水泥早期强度主要依靠熟料，水泥中熟料组分越多，则早期强度增进也越大；②保水性较差，矿渣是一种内部空隙很少的玻璃质材料，加上水化慢，不能很快形成凝聚结构，因此一旦静置，水泥浆中的颗粒将产生沉降离析现象，拌和物中的水升到表面形成水膜，也称为泌水，泌水越大保水性越差，保水性不仅影响水泥浆与集料、钢筋的黏结力，同时也在混凝土结构中形成连贯性的毛细孔，从而影响了混凝土的耐久性；③抗冻性较差，水泥的抗冻性与水泥石内部孔结构有关，混凝土越致密，抗冻性越好，由于矿渣水泥保水性差，泌水造成混凝土结构中连通的孔隙较多，因此抗冻性较硅酸盐水泥、普通水泥差；④水化热低，水化热低是矿渣水泥很明显的特点，因此大掺量矿渣水泥适用于大体积混凝土，避免由于水泥水化热高而引起的温差裂缝，提高了工程的耐久性；⑤耐侵蚀性能好也是矿渣水泥最为突出的优点，矿渣水泥耐蚀不仅在于矿渣水泥中 $Ca(OH)_2$ 晶体含量低，C-S-H 的 C/S 比小，而且还在于它硬化时能在矿渣原始颗粒上形成致密的胶体结构，且熟料中 C_3A 含量由于矿渣掺入相对降低，因此能明显提高水泥的耐侵蚀性能；⑥由于矿渣大量掺入，降低了水泥的碱含量，因而抑制了碱硅反应；⑦矿渣水泥的蒸汽养护效果好，众多研究表明，热活化是明显提高矿渣水化活性的方法之一，因此对矿渣水泥采取湿热处理时，由于矿渣活化作用提高了具有亚微晶体结构的水化硅酸钙的生成量，增加了胶体结构组成的密实性，因此矿渣水泥混凝土的湿热处理会大大改善混凝土的抗冻、抗盐和抗裂性，所以用矿渣水泥配制的混凝土宜于蒸汽养护。

由于矿渣水泥中掺入了大量的混合材，减少了水泥熟料的用量，增强了水泥生产与环境的兼容性，是国内外广泛认同的绿色水泥，因此我们认为矿渣水泥必然会成为今后通用水泥中的主导产品，在欧洲 EN197－1 中规定矿渣水泥中的矿渣允许掺量高达 95%，但这必须在充分激发矿渣的活性的前提下才能得以实现，粒化高炉矿渣的水化速度缓慢，必须通过激发才能产生强度，石灰和石膏是最典型的激发剂，对于矿渣硅酸盐水泥，矿渣的激发作用是通过硅酸盐水泥水化时析出的$Ca(OH)_2$ 来实现的，然而传统的矿渣水泥由于受到粉磨工艺条件的制约，水泥中矿渣颗粒很粗，只起到微集料的作用，使矿渣的活性未能得以发挥，因而性能优势未能充分体现，使得矿渣水泥的早期强度增长率很低，但随着粉磨工艺的发展及预拌混凝土的兴起，英、美、加、日、法、澳等国把粒化高炉矿渣磨成细粉作为混凝土及砂浆的掺和料，用以提高强度并改善其他性能，较大地提高了粒化高炉矿渣的利用价值。用磨细矿渣粉作为混凝土掺和料不仅可等量取代水泥，而且可使混凝土的多项性能得到极大的改善，如水化析热速度慢，有利于防止大体积混凝土内部温升引起的裂缝；硬化混凝土具有良好的抗硫酸盐、抗氯盐、抗碱－活性集料反应性能并能使长期强度得以大幅度提高，具有良好的耐久性。因此通过调整粉磨工艺可大幅度提高矿渣活性、改善矿渣水泥的性能。

5　火山灰质硅酸盐水泥

5.1　组成与定义

凡由硅酸盐水泥熟料和火山灰质混合材料、适量石膏磨细制成的水硬性胶凝材料称为火山灰质硅酸盐水泥（简称火山灰水泥），代号 P·P。水泥中火山灰质混合材料掺加量按质量分数计为 20%～50%。水泥粉磨时允许加入符合 JC/

T667规定的助磨剂，加入量不得超过水泥质量的1%。对混合材料的要求同3.1节。

5.2　技术要求

GB1344—1999《矿渣硅酸盐水泥、火山灰质硅酸盐水泥及粉煤灰硅酸盐水泥》标准中将火山灰质硅酸盐水泥强度等级分为32.5、32.5R、42.5、42.5R、52.5和52.5R，其技术要求见表10.1-6、各强度等级的指标见表10.1-7。

5.3　性能特点

火山灰水泥的性能不但取决于硅酸盐水泥熟料，还取决于火山灰质混合材料的品种和数量。火山灰质混合材料掺加量愈多，它的性能与硅酸盐水泥和普通水泥差别愈大。尽管不同品种的火山灰质混合材料对火山灰水泥也会产生一定的影响，但从总体上看，火山灰水泥仍具有自己的共同特点。

①需水量大，需水量大是火山灰水泥的突出弱点，其原因在于火山灰质混合材料是多孔性物质，内比表面积愈大，需水量愈大；②泌水小、保水性好，火山灰水泥具有泌水小，保水性好的优点，火山灰混合材料掺加量愈多，水泥的泌水愈小，保水性愈好；③和易性优良，用保水性好的水泥配制的砂浆和混凝土具有优良的和易性，便于施工操作；④干缩性大，干缩性大是火山灰水泥的弱点，火山灰混合材料掺加量愈多，干缩愈大，这主要是由于火山灰水泥需水量大，保水性好，造成水泥硬化体中有较多的游离水分，在干燥的环境中这些水分蒸发引起水泥硬化体收缩；⑤水化热低，火山灰水泥水化热低，随着火山灰混合材料掺加量的增加，水泥水化热不断减少，当掺加量为40%时，水化热只为硅酸盐水泥的78%；⑥耐侵蚀性好，火山灰水泥耐侵蚀性好，随着火山灰质混合材掺加量的增加，水泥的抗硫酸盐侵蚀能力明显提高；⑦早期强度低，火山灰水泥早期强度低，后期强度增进率大。火山灰掺量愈多，环境温度愈低，水泥早期强度低的弱点愈突出。

5.4　适用范围

我国火山灰水泥的产量较少，它特别适用于地下工程、大体积混凝土、长期潮湿的环境和地下有腐蚀性的环境工程，但不宜用于冻融和干湿交替的部位。在低温环境条件下使用火山灰水泥时应特别注意保温措施。

6　粉煤灰硅酸盐水泥

6.1　组成与定义

凡由硅酸盐水泥熟料和粉煤灰、适量石膏磨细制成的水硬性胶凝材料称为粉煤灰硅酸盐水泥（简称粉煤灰水泥），代号P·F。水泥中粉煤灰掺加量按质量分数计为20%～40%。水泥粉磨时允许加入符合JC/T667规定的助磨剂，加入量不得超过水泥质量的1%。对混合材料的要求同3.1节。

6.2　技术要求

GB1344—1999《矿渣硅酸盐水泥、火山灰质硅酸盐水泥及粉煤灰硅酸盐水泥》标准中将粉煤灰硅酸盐水泥强度等级分为32.5、32.5R、42.5、42.5R、52.5和52.5R，其技术要求见表10.1-6、各强度等级的指标见表10.1-7。

6.3　性能特点

粉煤灰水泥的性能与熟料的组成、粉煤灰的品质及掺量有关，特别是粉煤灰的品质对粉煤灰水泥的性能的影响很大，因此在GB1596—1991《用于水泥和混凝土中的粉煤灰》中不仅对粉煤灰进行了分级，同时规定了各级粉煤灰的细度、需水量比、烧失量、含水量、三氧化硫、28 d抗压强度比等品质指标，从而规范了用于水泥和混凝土中的粉煤灰，但与其他用作水泥混合材的各种工业废渣相比，粉煤灰的质量变异性要大得多，而我国标准中没有规定粉煤灰的均匀性要求，因此与将粉煤灰用于混凝土掺和料相比，粉煤灰硅酸盐水泥的优点是粉煤灰与水泥采用“预混合工艺”，这使得在水泥中就能够更好地保证粉煤灰水泥的质量，如采用混合粉磨工艺，使粉煤灰效应得以充分发挥且比较稳定。粉煤灰水泥的性能与火山灰水泥大体相同，但由于粉煤灰的形态效应、微集料效应等使粉煤灰水泥具有火山灰水泥不可比拟的优点。①需水量少，和易性好，粉煤灰水泥这一优良的性能主要得益于它的颗粒形态效应，粉煤灰的颗粒基本上可由低铁玻璃珠、高铁玻璃珠、多孔玻璃体以及碳粒组成，燃烧程度完全的粉煤灰基本上都由玻璃珠组成，燃烧不完全时多孔玻璃体、多孔碳粒及焦炭含量较高。粉煤灰的品质主要取决于这些粒径、形貌不等的各种颗粒成分的组合比例。②泌水小，泌水现象是由于新拌混凝土的组分中固体颗粒下沉而水分上升的结果，泌水影响混凝土上层表面的质量和混凝土的耐久性。粉煤灰水泥的使用有利于弥补混凝土中细粉部分的不足，有利于保水和堵截泌水的通道，其中的粉煤灰微珠颗粒具有良好的保水能力，因此减少泌水现象的效果尤其明显。③干缩性小，干缩性主要取决于用水量，由于粉煤灰水泥的需水性小，因此干缩性较火山灰水泥小得多，甚至比相应硅酸盐水泥的干缩还低，干缩小的水泥对于防止砂浆和混凝土的裂缝和保持混凝土的稳定性十分有益。④水化热低，粉煤灰水泥的水化速度缓慢，水化热低，尤其是粉煤灰掺加量较大时水化热降低十分明显。⑤耐侵蚀性好，粉煤灰的活性可以从化学作用上稳定氢氧化钙，又可以从结构密度上提高抗渗能力，这都是提高耐蚀性的主要原因。⑥粉煤灰水泥能有效地抑制碱-集料反应，主要是依靠粉煤灰的活性效应的发挥拦截了与活性集料反应的碱，同时混凝土细孔中的碱溶液为激发粉煤灰活性提供了良好的环境。⑦早期强度低，后期强度增进率大，粉煤灰水泥的早期强度低，主要是因为粉煤灰颗粒活性组分的化学反应迟缓，颗粒周围的水膜层间隙尚未填实，较大的空隙和敞开的毛细孔较多，结构密实性差，这是粉煤灰水泥的突出弱点，因此粉煤灰水泥使用过程中养护温度和养护潮湿十分重要，实践证明，养护温度超过20℃就能够较好地发挥粉煤灰的活性，因此在温度较高的地区推广粉煤灰混凝土比较有利，粉煤灰水泥的后期强度增进率很大，甚至可以超过硅酸盐水泥的强度。⑧抗冻性差，其原因除了所用的粉煤灰质量差、变异大等原因外，还因为粉煤灰水泥的强度发展迟缓，28 d强度偏低，胶凝材料浆体体积增大，对于粉煤灰水泥的抗冻性目前最关心的还是由于粉煤灰的掺入，提高了能增强混凝土抗冻性的引气剂的最佳掺量，这是因为粉煤灰中的碳粒和多孔颗粒，对引气剂有吸附作用，从而影响了引气剂的掺量。

6.4　适用范围

粉煤灰水泥可广泛用于各种工业和民用建筑工程。粉煤灰掺量少的高等级水泥可用于重要建筑工程。大掺量粉煤灰水泥特别适用于大体积混凝土和有腐蚀介质的工程，不适用于低温下施工的工程。

7　复合硅酸盐水泥

7.1　组成与定义

凡由硅酸盐水泥熟料、两种或两种以上混合材料、适量石膏磨细制成的水硬性胶凝材料称为复合硅酸盐水泥（简称复合水泥），代号P·C。水泥中混合材料总掺量按质量分数

计应大于15%，不超过50%。水泥中允许用不超过8%的窑灰代替部分混合材料，掺矿渣时混合材料掺量不得与矿渣硅酸盐水泥重复。水泥粉磨时允许加入符合JC/T667规定的助磨剂，加入量不得超过水泥质量的1%。

复合水泥的实质内涵是在水泥中同时掺加两种或两种以上规定的混合材料，国内外研究表明，水泥中同时存在两种不同种类的混合材，绝不是简单的混合，而是相互取长补短，产生单一混合材所不能起到的效果。复合水泥与普通水泥的区别在于混合材料掺加数量不同，普通水泥的混合材掺量不超过15%，而复合水泥的混合材掺量应大于15%；复合水泥与矿渣水泥、火山灰水泥、粉煤灰水泥的区别有两个方面，其一是复合水泥必须掺加两种或两种以上的混合材料，其二是复合水泥扩大了混合材料品种的范围，为可综合利用工业废渣开辟了利用途径。复合水泥中除了能掺入上述几种水泥允许掺入的混合材料外，活性混合材料还能掺入符合JC/T417的精炼铬铁渣、JC/T454的粒化增钙液态渣以及其他标准新开辟的活性混合材料；非活性混合材料还能采用活性指标低于JC/T417和JC/T454标准要求的精炼铬铁渣、粒化增钙液态渣，符合JC/T417的粒化碳素铬铁渣，JC/T418的粒化高炉钛矿渣以及其他标准新开辟的非活性混合材料。

7.2 技术要求

GB12958—1999《复合硅酸盐水泥》标准中将复合水泥的强度级分为32.5、32.5R、42.5、42.5R、52.5和52.5R，其技术要求见表10.1-8，各强度等级的指标见表10.1-9。

7.3 性能特点

复合水泥与普通水泥、矿渣水泥、火山灰水泥、粉煤灰水泥一样，都是以硅酸盐水泥熟料为主要成分，从而也决定了这些水泥的基本性能是一致的。

但复合水泥的优势主要体现在复掺混合材料能明显改善水泥和混凝土的性能。如矿渣与粉煤灰复掺后，水泥硬化体结构更加密实，水泥性能得到改善。如需水性大的火山灰混合材料与需水性小的混合材料复掺，使水泥需水量较火山灰水泥大幅度减少，和易性好，水泥的其他性能明显改善。

表10.1-8 复合硅酸盐水泥技术要求

品质＼水泥品种		矿渣硅酸盐水泥 P·S	试验方法标准
氧化镁		5.0%以下[①]	GB/T176
三氧化硫		3.5%以下	GB/T176
细度		80 μm筛余10%以下	GB/T1345
凝结时间	初凝	45 min以上	GB/T1346
	终凝	10 h以下	GB/T1346
安定性		雷氏法膨胀5.0 mm以下	GB/T1346
碱含量 $Na_2O+0.658K_2O$		供需协商	GB/T176

① 水泥中氧化镁的含量不得超过5.0%。如水泥经压蒸安定性试验合格，则水泥中氧化镁的含量允许放宽到6.0%。

表10.1-9 复合硅酸水泥强度等级

强度等级	抗压强度/MPa		抗折强度/MPa	
	3 d	28 d	3 d	28 d
32.5	11.0	32.5	2.5	5.5
32.5R	16.0	32.5	3.5	5.5
42.5	16.0	42.5	3.5	6.5
42.5R	21.0	42.5	4.0	6.5
52.5	22.0	52.5	4.0	7.0
52.5R	26.0	52.5	5.0	7.0

7.4 使用范围

复合水泥的主要特点是混合材料复掺以及能广泛容纳其他非传统的混合材，其性能介于普通水泥与矿渣水泥、火山灰水泥以及粉煤灰水泥性能之间，没有突出的特性，当复掺混合材料较少（小于20%）时，它的性能与普通水泥相似，随着混合材料复掺量的增加，性能也趋向大掺量混合材的水泥。复合水泥可广泛应用于各种工业和民用建筑工程。

编写：颜碧兰（中国建筑材料科学研究院）

第 2 章　特种及新品种水泥

1　概述

硅酸盐水泥因历史悠久、性能可靠和价格低廉而得到广泛应用，已成为当今最重要的建筑材料之一。我国是世界上排名首位的水泥生产大国，2003 年产量已超过 8 亿吨，其中 95%以上是硅酸盐类通用水泥，包括：硅酸盐水泥、普通硅酸盐水泥、矿渣硅酸盐水泥、火山灰硅酸盐水泥、粉煤灰硅酸盐水泥和复合硅酸盐水泥。但这些通用水泥并不完全适用于特种工程，如水利水电工程、油气井固井工程、耐高温工程、冶金、化工、交通及国防等工程。例如，石油是我国工业的命脉，我国黑龙江大庆、山东胜利以及渤海等 10 多个大油田，如果离开了固井用的油井水泥，就不能开采石油，而且处于不同地壳深度的油层，其温度、所受压力和地质条件不同，因此需要不同品种的油井水泥；再如我国举世瞩目的三峡大坝工程，使用的就是特种水泥——中热硅酸盐水泥，大坝高 185 m，大坝底部宽 121 m，坝高和坝宽都超过 100 m，共浇筑了 2689 万吨混凝土，总共需要中热硅酸盐水泥约 500 万吨。该品种水泥为保证三峡大坝工程的百年大计起了重要作用。为此，世界各国都致力于研究和开发有特殊性能和特种功能的新品种水泥，即所谓的特种水泥和特种工程材料。

解放初期，水泥科研几乎是空白，没有科研机构，更没有专业队伍，我国仅有按作坊方式生产的很少量的白水泥(原苏州光华水泥厂前身)，特种水泥的研究、生产和产品几乎没有。为了尽快满足解放初期国民经济建设的急迫需要，我国科技人员在短短几年内仿照前苏联的产品研制了一批特种水泥，其中大批量投入生产并得到推广应用的主要有快硬硅酸盐水泥、冷堵和热堵油井水泥以及符合前苏联技术条件的大坝水泥。

1954 年我国创建了重工业部建筑材料工业局综合研究所，即中国建筑材料科学研究院的前身，自此开始了玻璃、陶瓷、水泥及耐火材料等方面的系统研究。水泥品种的研究也逐步从仿制阶段进入了自主开发研究阶段。这个阶段研究开发的主要新品种有：以回转窑烧结法生产的矾土水泥、耐高温铝酸盐水泥、快硬高强铝酸盐水泥、自应力硅酸盐水泥、硅酸盐膨胀水泥、石膏矾土膨胀水泥、浇筑水泥（1988 年制定专业技术标准时改名为无收缩快硬硅酸盐水泥）、明矾石膨胀水泥和 45℃、75℃、95℃高温油井水泥系列，并在国民经济建设中广泛推广使用。

1970 年以后，中国建筑材料科学研究院在熟料化学、水泥化学和水泥石结构等方面理论的研究有所突破，其中最突出的就是创立了“低碱理论”。其重要内容是水泥浆体在低碱液相条件下水化硫铝酸钙形成速度较慢，其形态和膨胀特性与高碱液相中形成的水化硫铝酸钙不同，可使制品获得很高的自应力值。通过调节水泥浆体液相碱度来控制矿物水化过程，从而使混凝土制品达到设计要求的性能。在诸多基础理论的指导下，又创造发明了多种新品种水泥，如快硬硫铝酸盐水泥、快硬铁铝酸盐水泥、低碱硫铝酸盐水泥、双快氟铝酸盐水泥、快凝快硬硅酸盐水泥、双快型砂水泥、120℃油井水泥、低热微膨胀水泥、明矾石膨胀水泥、混凝土膨胀剂、无声破碎剂、特种油井水泥、高性能低热硅酸盐水泥等。

到目前为止，我国研制成功并投入生产的水泥品种有 60 余种，其中大量生产的有 20 多种，成为世界上水泥品种最多的国家之一。随着我国国民经济的迅速发展以及对材料性能要求的不断提高，未来我国特种水泥具有良好的发展前景。而且，多数特种水泥熟料体系属低温节能体系，它们的生产还可利用工业副产品或废弃物，因此特种水泥的发展符合水泥工业可持续发展方向以及调整产业产品结构的要求。此外，在通用硅酸盐水泥等同采用 ISO 标准后，各种特种水泥的转标工作正在进行中。

特种水泥的分类比较复杂，大致有三种分类方法。一是以水泥主要矿物所属体系进行分类。迄今，所有特种水泥均可归入硅酸盐、铝酸盐、硫铝酸盐、氟铝酸盐、铁铝酸盐和其他等 6 个体系。二是按水泥功能进行分类，如快硬早强水泥、耐高温水泥、水工水泥、海工水泥等。但这样分类存在一定困难，有些特种水泥，如油井水泥，很难用单一的功能予以命名。三是按水泥用途进行分类：如油井水泥、装饰水泥等。这种分类方法存在的问题很多，因为许多特种水泥，如快硬高强水泥、膨胀自应力水泥等，用途非常广泛，很难用单一的特殊用途命名。为此，我国往往将第二和第三种方法结合在一起进行分类。这样，特种水泥按其功能或用途主要可分为快硬高强水泥、膨胀自应力水泥、水工水泥、油井水泥、装饰水泥、耐高温水泥、其他水泥等 7 大类（见表 10.2-1），在品种、数量和研究水平方面跨入了世界先进行列，基本满足了石油、水电、冶金、化工、建筑、机械、交通和海洋开发等各行业的需要。

表 10.2-1　特种水泥分类

类别＼体系	硅酸盐	铝酸盐	氟铝酸盐	硫铝酸盐	铁铝酸盐	其他
快硬高强水泥	快硬硅酸盐水泥	高铝水泥		快硬硫铝酸盐水泥	快硬铁铝酸盐水泥	
	双快型砂水泥	快硬高强铝酸盐水泥				
	双快抢修水泥	特快硬调凝铝酸盐水泥	快凝快硬氟铝酸盐水泥			
膨胀自应力水泥	硅酸盐膨胀水泥	铝酸盐膨胀水泥		硫铝酸盐膨胀水泥	铁铝酸盐膨胀水泥	含 CaO 膨胀剂硅酸盐水泥
	无收缩快硬硅酸盐水泥					含铁膨胀剂硅酸盐水泥
	明矾石膨胀硅酸盐水泥					
	自应力硅酸盐水泥	自应力铝酸盐水泥				

续表 10.2-1

类别 \ 体系		硅酸盐	铝酸盐	氟铝酸盐	硫铝酸盐	铁铝酸盐	其他
水工水泥		中热硅酸盐水泥					
		低热硅酸盐水泥					
		低热矿渣硅酸盐水泥					
		低热粉煤灰硅酸盐水泥					
		低热微膨胀水泥					
		抗硫酸盐硅酸盐水泥					
油井水泥		A、B、C、D、E、F、G、H 级油井水泥及特种油井水泥					无熟料油井水泥
装饰水泥		白色硅酸盐水泥					无熟料装饰水泥
		彩色硅酸盐水泥			彩色硫铝酸盐水泥		
耐高温水泥			高铝水泥				磷酸盐水泥
							水玻璃胶凝材料
			纯铝酸钙水泥				
			N 型超早强铝酸盐水泥				
其他		道路硅酸盐水泥	含硼的铝酸盐水泥	锚固水泥	低碱水泥		耐酸水泥
		砌筑水泥					氯氧镁水泥
		钡水泥	防中子水泥				
		锶水泥					

2 快硬高强水泥

现代工程建设中，在很多情况下都要求水泥的硬化速度快，早期和长期强度高，凝结时间可任意调节。例如快速施工和紧急抢修工程以及国防工程等，常要求 1 d 强度达到同标号普通水泥混凝土 28 d 强度的 60%～70%，3 d 强度达到 100%；有的更要求特快硬和超早强，在 12 h 内达到较高强度。此外，在混凝土预制构件的生产中，采用快硬水泥可以免除蒸汽养护，缩短拆模时间，降低成本。还可使用锚喷工艺，代替传统的模板浇注施工方法，大幅度降低工程造价。

快硬高强水泥按水泥性能一般可分为两类，一类为快硬水泥，另一类为快凝快硬水泥。而按水泥熟料矿物的组成特征又可分为硅酸盐类、铝酸盐类、硫铝酸盐和铁铝酸盐类以及氟铝酸盐类等。由于每一类特征矿物组成的水泥往往具备多种特性，因此其命名方法通常都是将熟料的矿物特征与水泥特性结合起来命名。近 30 年来，该系列水泥在国内外的生产和应用迅速发展。在国外，第一类水泥如快硬波特兰水泥，在 20 世纪 50 年代以前就已经生产，如美国的早强波特兰水泥，前苏联的快硬混合（或矿渣）波特兰水泥，日本的早强和超早强波特兰水泥，英国的快硬波特兰水泥均属于这一类。这种水泥具有正常的凝结时间和较高的早期强度。又如高铝水泥在过去相当长的一段时间里，被认为是一种具有较好早强性能的水泥，这种水泥具有正常的凝结时间，较之快硬波特兰水泥有更高的 1 d、3 d 强度，但其长期强度不稳定，价格也较贵，因而使用受到了一定的限制。60 年代末至 70 年代，两种水泥新矿物，即无水硫铝酸钙和氟铝酸钙受到人们的特别关注。利用这两种矿物研究开发了以早强、快凝快硬为特征的新品种水泥，即快凝快硬水泥，简称“双快”水泥，其特点是凝结快，小时强度高。

以下将分 5 个部分介绍快硬高强水泥系列。

2.1 硅酸盐体系水泥

这一体系的快硬水泥是以适当组成的硅酸盐熟料为基础，加入适量石膏磨细而成。它不但具有一般硅酸盐水泥的性能，而且具有快硬特性。其 1～3 d 的强度较高，一般 3 d 即达到普通硅酸盐水泥 28 d 的强度，且后期强度继续增长。该体系水泥于 20 世纪 50 年代试制成功，是我国自行开发的第一个且是目前用量最大的特种水泥。采用这种水泥配制早强高标号混凝土，用于预制构件、抢修工程、低温工程，深受用户欢迎。表 10.2-2 为我国现行的硅酸盐体系快硬水泥标准规定的主要性能。

表 10.2-2 我国现行硅酸盐体系快硬水泥标准规定的主要性能

水泥		筛余/%	凝结时间/min		抗压强度/MPa		
名称	标号		初凝	终凝	1 d	3 d	28 d
快硬硅酸盐水泥	325	≤10	≥45	≤600	15.0	32.5	52.5
	375				17.0	37.5	57.5
	425				19.0	42.5	62.5
无收缩快硬硅酸盐水泥	525	≤10	≥30	≤360	13.7	28.4	51.5
	625				17.2	34.3	61.3
	725				20.6	41.7	71.1

2.1.1 快硬硅酸盐水泥

快硬硅酸盐水泥按胶砂3 d抗压强度分为325、375、425三个标号。其主要特点是早期强度发展快，通常1 d抗压强度达到标号的50%以上，适于快速施工、低温施工工程及混凝土制品的生产。与使用普通硅酸盐水泥相比，采用快硬硅酸盐水泥可大大加快施工进度，加快模板周转，提高工程及制品质量，具有技术经济效益和社会效益。

1）生产方法　快硬硅酸盐水泥是在硅酸盐水泥的基础上发展而来的，生产硅酸盐水泥的工艺装备完全可以满足生产快硬硅酸盐水泥的要求，只需相应调整某些工艺参数即可。快硬硅酸盐水泥熟料的一个主要特征是饱和比高，因而烧成温度比普通的硅酸盐水泥熟料略高。其熟料矿物组成一般为：C_3S = 55% ~ 60%，C_2S = 15% ~ 25%，C_3A = 4.5% ~ 10%，C_4AF = 12% ~ 20%。水泥粉磨过程中不掺任何混合材，石膏的最佳掺量根据熟料中C_3A的含量及水泥的粉磨细度而定。一般地，水泥中SO_3的含量控制在2.5% ~ 3.5%，细度控制在0.080 mm方孔筛筛余不超过10%。

2）主要技术性能　快硬硅酸盐水泥的主要技术特点是凝结时间正常，早期强度发展快，后期强度持续增长。表10.2-3列出了快硬硅酸盐水泥的主要物理性能。

用快硬硅酸盐水泥可以配制高早强混凝土。表10.2-4和表10.2-5所列分别为采用425快硬硅酸盐水泥配制的蒸养塑性混凝土和蒸养干硬性混凝土的性能。而对于钢筋的黏结力、硬化体的干缩性等性能指标，采用快硬硅酸盐水泥和普通硅酸盐水泥大致相同。

表10.2-3　快硬硅酸盐水泥的主要物理性能

水泥编号	SO_3 /%	细度/% (+80 μm)	安定性	凝结/min		抗压强度和抗折强度/MPa		
				初凝	终凝	1 d	3 d	28 d
1	2.4	1.4	合格	166	210	21.0/4.8	44.9/7.5	61.3/8.9
2	3.1	1.2		145	198	23.8/5.5	48.5/7.7	60.4/8.3
3	2.7	3.2		71	113	24.6/4.8	44.0/6.8	60.9/8.8
4	2.7	2.6		88	123	27.9/5.4	47.1/7.2	63.7/8.5

表10.2-4　蒸养塑性混凝土性能

水泥编号	配合比 水泥:砂:石	水泥用量 /kg·m^{-3}	水灰比	坍落度 /mm	抗压强度/MPa			养护制度（最高温度）/℃
					蒸养12 h	蒸养12 h后存放3 d	蒸养12 h后存放28 d	
1	1:1.33:2.97	430	0.452	60	31.9	39.7	39.9	95
2	1:1.33:2.97	430	0.452	40	36.4	44.3	52.3	

表10.2-5　蒸养干硬性混凝土性能

水泥编号	配合比 水泥:砂:石	水泥用量 /kg·m^{-3}	水灰比	工作度 /s	抗压强度/MPa			养护制度（最高温度）/℃
					蒸养5 h	蒸养8 h后存放3 d	蒸养8 h后存放28 d	
1	1:1.32:2.72	330	0.345	50	43.4	52.5	58.9	85 ± 5
2	1:1.32:2.72	330	0.345	50	43.7	49.0	60.9	—

值得注意的是，目前我国生产的快硬硅酸盐水泥含碱量偏高，使用时应加强监测，避免采用碱活性集料。

3）快硬硅酸盐水泥的水化与硬化　快硬硅酸盐水泥的水化与硬化过程和机理与普通硅酸盐水泥基本相同。

2.1.2 无收缩快硬硅酸盐水泥

无收缩快硬硅酸盐水泥又称浇筑水泥。它是由优质硅酸盐水泥熟料、二水石膏和膨胀剂共同粉磨而成的胶凝材料。还可在生产时掺加适量的高碱性粒化高炉矿渣作为膨胀稳定组分。这种水泥早期强度增长快，后期强度高，而且还具有硅酸盐水泥所不具有的微膨胀或不收缩性能。按28 d抗压强度可分为525、625、725三个标号。

无收缩快硬硅酸盐水泥在我国已经有近30年的生产与应用历史。应用实践表明，这种水泥最适宜用于装配式钢筋混凝土框架结构节点的锚固和一般装配式建筑预制构件间的节点或接缝的浇筑，其他如现浇混凝土结构的施工缝、伸缩缝、后浇缝（或后浇带）的施工，以及浇注大型机械设备底座和地脚螺栓等，还可用于抢修、补强和要求早强的工程。

1）生产技术要求　在原材料选择方面，采用优质硅酸盐水泥熟料，要求C_3S含量高，KH值在0.90 ~ 0.94之间，游离CaO小于1.5%；CaO膨胀剂的煅烧温度控制在1 250℃左右。水泥生产中应严格控制CaO膨胀剂的掺量，以保证水泥的强度和膨胀的协调发展。此外，控制粉磨细度是使水泥获得快硬与高强性能的重要工艺手段，一般控制在0.080 mm方孔筛筛余不超过10%。

2）水泥混凝土物理性能　无收缩快硬硅酸盐水泥的比表面积高，凝结时间偏短，但仍属正常，不影响施工；标准稠度用水量与通用硅酸盐水泥相差不大；石灰膨胀剂控制适宜时不会影响水泥的安定性。表10.2-6给出了无收缩快硬硅酸盐水泥主要物理性能。与通用硅酸盐水泥相比，无收缩快硬硅酸盐水泥1 d强度稍高于快硬硅酸盐水泥的相应指标，3 d的强度能达到或超过325或425号快硬硅酸盐水泥的指标，28 d标号在525以上，且后期强度能稳定增长，其规律与一般的硅酸盐水泥类似。无收缩快硬硅酸盐水泥还具有微膨胀性能，其膨胀主要发生在水化硬化早期，其发展规律大致是1 ~ 3 d的膨胀值达28 d的50% ~ 75%以上，14 d达28 d的90%以上，此时，膨胀效应基本趋于稳定，后期膨胀甚微。

表 10.2-6 无收缩快硬硅酸盐水泥的主要物理性能

编号	稠度/%	细度 /m²·kg⁻¹	凝结时间/min		抗压强度和抗折强度/MPa				净浆自由膨胀度/10^{-6}					
			初凝	终凝	1 d	3 d	7 d	28 d	1 d	3 d	7 d	14 d	21 d	28 d
1	25.0	463	55	104	20.7	38.6	52.0	63.9	346	425	487	542	578	614
2	25.2	470	59	101	19.6	36.6	48.1	61.1	171	653	738	858	949	969
3	25.0	477	52	105	20.7	36.6	48.8	60.3	408	832	879	1 040	1 051	1 069
4	24.5	426	48	72	18.0	35.3	48.0	60.9	362	937	1 092	1 141	1 231	1 312

表 10.2-7 列出了无收缩快硬硅酸盐水泥混凝土强度性能的部分结果。采用无收缩快硬硅酸盐水泥配制早强混凝土和高标号混凝土是比较合适的。其早强性能主要表现在 3～7 d，3 d 增进率 60%～70%，7 d 增进率 70%～80% 以上。对 C30 混凝土的钢筋黏结力进行测试，各龄期黏结强度为：1 d 2.2 MPa，3 d 3.3 MPa，28 d 5.9 MPa。C30 棱柱体混凝土（100 mm × 100 mm × 300 mm）静压弹性模量为 2.6×10^4 MPa。常温干燥条件下混凝土的干缩率为0.4×10^{-4}～0.8×10^{-4}，显著低于普通水泥混凝土的干缩率（4×10^{-4}～6×10^{-4}）。硬化早期，在潮湿环境下，混凝土无收缩，硬化后期基本上无大变化。

表 10.2-7 无收缩快硬硅酸盐水泥混凝土强度发展

编号	配合比（水泥:砂:石）	水泥用量 /kg·m⁻³	水灰比	坍落度 /mm	抗压强度/MPa			
					1 d	3 d	7 d	28 d
1	1:2.22:4.5	292	0.60	75	10.6	14.4	25.0	38.7
2	1:1.58:3.63	60	0.50	55	14.1	18.8	30.8	46.4
3	1:1.02:2.64	475	0.42	70	20.0	28.7	37.4	45.6
4	1:0.67:2.24	570	0.37	45	21.1	29.7	37.3	51.3

3）应用注意事项　无收缩快硬硅酸盐水泥膨胀性能的发挥，不仅与膨胀剂的掺量有关，还与水泥水化硬化初期的环境湿度有密切关系。湿度越大，膨胀率越大，反之，则膨胀率小，膨胀效果差，还可能产生收缩现象，因此，使用时必须加强早期养护。

2.1.3 明矾石高强硅酸盐水泥

明矾石高强硅酸盐水泥是用硅酸盐熟料、天然明矾石、硬石膏和矿渣或粉煤灰共同粉磨而成的微膨胀高强水硬性胶凝材料。自 1977 年中国建筑材料科学研究院研制成功以来，明矾石高强硅酸盐水泥以其快硬高强及补偿收缩性能用于军事工程和特种工程，取得良好效果。

（1）生产技术要求

明矾石高强硅酸盐水泥生产工艺较简单，产品质量易于控制，一般水泥厂均可生产。其生产用原材料应符合以下基本条件：

硅酸盐水泥熟料：	熟料标号 525 以上，石灰饱和系数 0.83～0.90，游离氧化钙≤2.5%
天然明矾石：	$Al_2O_3\geq16\%$，$SO_3\geq15\%$
硬石膏：	$SO_3\geq48\%$
矿渣或粉煤灰：	符合“用于水泥中粒化高炉矿渣”和“用于水泥和混凝土中的粉煤灰”的规定

将上述原材料按适宜比例共同粉磨。控制水泥中 SO_3 含量 5.0%～6.5%，比表面积 450～500 m²/kg。

（2）水泥混凝土性能

明矾石高强硅酸盐水泥凝结时间正常，初凝一般在 50～80 min 之间，终凝约为 2～3 h；水中标准养护条件下净浆线膨胀率 1 d≥0.10%，28 d≤0.50%，比硅酸盐水泥高 10 倍左右，因此具有良好的补偿收缩性能。其强度发展情况如图 10.2-1 所示。

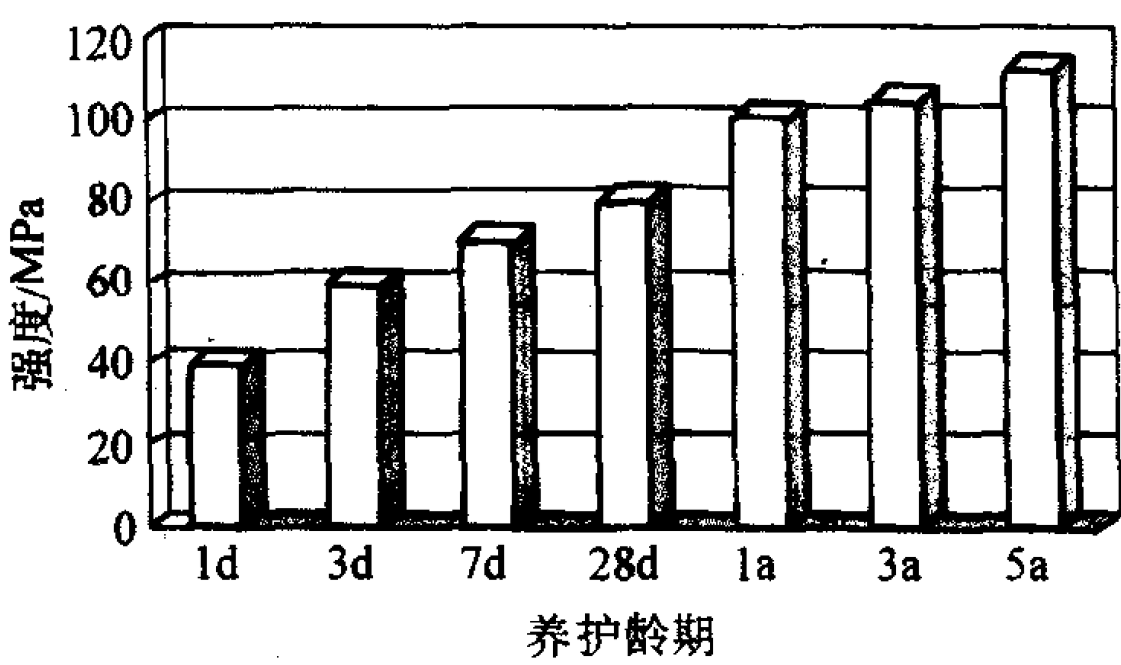


图 10.2-1 明矾石高强水泥的强度发展（硬练）

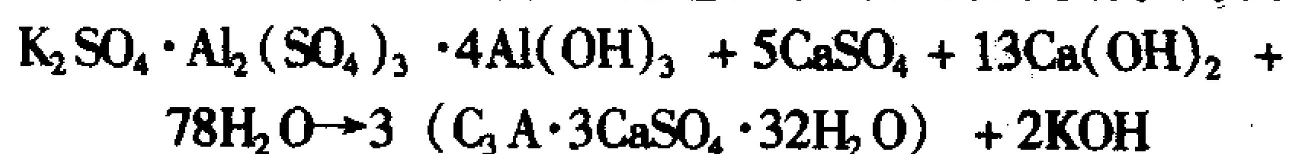
试验结果表明，明矾石高强硅酸盐水泥的早期强度增长快，后期强度增幅较大，1 年抗压强度高达 100 MPa，3 年和 5 年强度分别比 28 d 强度增加近 50%。净浆自由膨胀率在 28 d 基本稳定。用其配制的建筑砂浆经 28 d 湿气养护后，分别放在室内和楼顶自然养护至 5 年。其抗压强度仍在继续增长，且未发生开裂现象，说明该水泥的耐久性是令人满意的。

用该水泥配制钢纤维高强混凝土和流动性高强混凝土，其配合比采用水泥用量 600～700 kg/m³，MF 减水剂 0.8%～1.0%（水泥质量），酒石酸 0.3%，砂率 32%，碎石粒径 0.5～1.0 cm 占 40%，粒径 1.0～2.0 cm 占 60%，水灰比 0.23～0.25。在不掺钢纤维时，混凝土坍落度为 20～25 cm。所配制的高强混凝土抗压强度达 90～100 MPa，抗拉强度 5.5～7.5 MPa，弹性模量 5×10^4 MPa，各项力学性能大大超过普通混凝土，高强混凝土 2 年的抗压强度均比 28 d 增加 30%；经冻融循环 800 次，强度没有下降，外观完好。掺钢纤维时用明矾石高强水泥配制的混凝土，2 年后破型观察钢纤维没有锈蚀现象，这些都说明用明矾石高强水泥所配制的高强混凝土具有良好的耐久性。

（3）明矾石高强水泥的水化

XRD、DTA 等研究表明，明矾石高强水泥水化产物为

C-S-H、钙矾石和 CH。其中水化过程中钙矾石的形成可表示为：



$$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3 + 5CaSO_4 + 13Ca(OH)_2 + 78H_2O \rightarrow 3(C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O) + 2KOH$$

2.1.4　改性硅酸盐水泥

改性硅酸盐水泥又称为阿利特硫铝酸盐水泥。它是中国建筑材料科学研究院研制成功的一种节能水泥，属硅酸盐水泥系列，所不同的是在传统硅酸盐熟料的四大矿物（C_3S、C_2S、C_3A、C_4AF）组成中增添了 $C_4A_3\bar{s}$，用以替代或部分替代 C_3A。改性硅酸盐水泥不仅保持了硅酸盐水泥的属性，又兼有早强与膨胀特性。其膨胀大小又可通过水泥外掺石膏量来调节。这种熟料既可直接配制早强快硬水泥，也可配制具有补偿收缩性能的膨胀与自应力水泥。

（1）改性硅酸盐水泥熟料的制备

改性硅酸盐水泥熟料采用工业原料石灰石、黏土、矾土（作铝质校正原料）、硬石膏、萤石或含氟尾矿（作助熔剂）配料，烧成温度为 1 280℃ ± 50℃，比传统硅酸盐熟料的烧成温度降低 150 ~ 200℃，窑的台时产量提高 10%，节煤 15%以上。其矿物组成为：C_3S 30% ~ 50%，C_2S 20% ~ 30%，$C_4A_3\bar{s}$ 5% ~ 13%，C_4AF < 11%，以及少量 C_3A 和未化合的 $CaSO_4$。制备的关键在于控制 C_3S 和 $C_4A_3\bar{s}$ 的适宜比例，避免快凝矿物 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 的生成，防止窑内产生还原气氛。一般 SO_3 与 Al_2O_3 之比为 0.4 ~ 0.7，F 含量小于 0.5%。

（2）改性硅酸盐水泥及混凝土性能

水泥中石膏掺量按下式计算：

水泥中石膏掺量% = $0.259M(A - 0.64F)/SO$

式中，A 为熟料中的 Al_2O_3%；F 为熟料中的 Fe_2O_3%；SO_3 为石膏中的 SO_3%；M 为所配水泥中外掺 SO_3 量和熟料中的 $C_4A_3\bar{s}$ 摩尔比，M = 1% ~ 1.5%，用于制备早强快硬水泥，M = 1.5% ~ 2.5%，用于制备膨胀水泥，M > 2.5%，用于制备自应力水泥。

表 10.2-8 及表 10.2-9 分别为早强快硬改性硅酸盐水泥及混凝土的有关性能评价。

表 10.2-8　改性硅酸盐水泥的性能

水泥编号	水泥配比/%			水泥 SO_3 /%	比表面积 / $m^2 \cdot kg^{-1}$	标准稠度 %	凝结时间 /min		安定性	抗折强度和抗压强度 /MPa（灰砂比 0.4）					净浆膨胀率/10^{-4}（灰砂比 0.5）				
	熟料	混合材	石膏				初凝	终凝		1 d	3 d	7 d	28 d	2 a	1 d	3 d	7 d	14 d	28 d
1	97	—	3 硬石膏	6.6	330	23.5	49	78	合格	5.5/ 26.5	7.0/ 40.4	8.2/ 49.5	8.9/ 59.1	—	0.1	7.8	15.0	20.6	21.6
2	96	—	4 二水石膏	6.4	347	23.7	45	7	合格	5.4/ 25.9	6.8/ 41.1	7.6/ 48.6	9.2/ 61.7	—	27.7	37.6	38.9	39.2	41.0
3	83	10，slag	7 硬石膏	5.9	363	25.5	76	13	合格	6.5/ 23.7	7.3/ 40.6	8.3/ 51.9	9.8/ 66.7	10.9/ 84.6	47.5	48.9	50.5	51.0	52.9
4	64.5	30，pfa	5.5 硬石膏	4.6	379	31.2	168	295	合格	4.0/ 16.5	5.0/ 25.2	6.0/ 33.5	8.0/ 52.7	10.2/ 84.6	71.9	73.9	74.4	75.8	76.2
5	64.5	30，slag	5.5 硬石膏	4.6	377	24.2	87	145	合格	4.0/ 14.9	5.4/ 25.4	6.6/ 36.7	9.1/ 59.2	10.6/ 77.4	31.8	34.4	34.7	35.9	36.2

表 10.2-9　改性硅酸盐水泥混凝土性能

水泥编号	水灰比	坍落度 /mm	水泥用量 /$kg \cdot m^{-3}$	凝结/min		抗压强度/MPa				冻融 200 次强度损失/%	抗渗标号	钢筋锈蚀	碳化深度/mm	弹性模量/10^4 MPa	干缩/10^{-4}		湿胀/10^{-4}	
				初凝	终凝	3 d	7 d	28 d	1 a						28 d	90 d	28 d	90 d
3	0.56	3.9	325	367	480	22.5	35.5	47.5	64.5	4.3	≥S40	无锈	<0.5	3.3	-4.7	-5.8	0.6	0.2
4	0.57	4.2	324	410	550	15.7	24.5	35.6	59.9	—	—	无锈	0.5	3.0	—	—	—	—

注：混凝土配合比 = 1:2.17:3.7。

可见改性硅酸盐水泥具有凝结快，早期强度高，长期强度及体积稳定性好，与矿渣、粉煤灰等混合材适应性强等优点，适用于梁柱、码头、管道接头、路面、浴室水池等对早期强度要求高的工程以及空心楼板、电杆等水泥制品的制备。

（3）改性硅酸盐水泥的水化及硬化

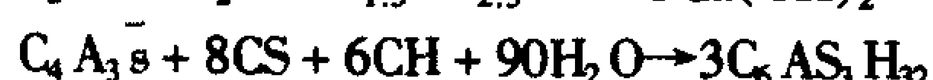
XRD 及 DTA 等研究表明，改性硅酸盐水泥的主要水化产物包括 CH、AFt 及 C-S-H 凝胶。在大量水存在下，其水化反应一般可表示为：



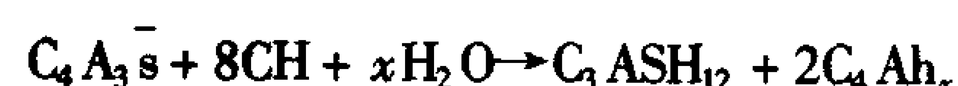
$$C_3S + 4H_2O \rightarrow C_{1.5}SH_{2.5} + 1.5Ca(OH)_2$$



$$C_2S + 3H_2O \rightarrow C_{1.5}SH_{2.5} + 0.5Ca(OH)_2$$



$$C_4A_3\bar{s} + 8C\bar{S} + 6CH + 90H_2O \rightarrow 3C_6A\bar{S}_3H_{32}$$



$$C_4A_3\bar{s} + 8CH + xH_2O \rightarrow C_3ASH_{12} + 2C_4Ah_x$$

DTA 研究表明，$C_4A_3\bar{s}$ 与 C_3S 在加水后立即水化，在大量水的情况下 5 min 水化液相 pH 即达到 12.55。在这种饱和 $Ca(OH)_2$ 溶液中，迅速形成的 $C_6A\bar{S}_3H_{32}$ 与水化硅酸钙凝胶交织在一起，形成紧密的水泥石结构。孔结构测定结果显示，与同标号普通硅酸盐水泥相比，改性硅酸盐水泥各龄期总孔体积均小于对比样普通硅酸盐水泥，而且孔半径大大低于对比样。由于水泥石的渗透性与总孔隙率呈一次方关系，而与孔半径呈平方关系，从而说明了改性硅酸盐水泥具有优良的抗渗、抗冻、耐磨性能的原因。

随着水泥中 SO_3 含量的不同，浆体中 $C_4A_3\bar{s}$ 和 $CaSO_4$ 消耗完毕的时间分别为 1 ~ 7 d 和 1 ~ 28 d。因此就不存在后期

膨胀而影响硬化体体积稳定性的问题。石膏掺量即使达到 *M* 为2.65，水化体的强度仍在增长，试体完好。说明改性硅酸盐水泥具有良好的后期稳定性。

2.2 铝酸盐体系水泥

2.2.1 铝酸盐水泥

铝酸盐水泥又称高铝水泥或矾土水泥，它是以矾土和石灰石为原料，经熔融或烧结制成的以铝酸一钙和二铝酸钙为主要组成物相的熟料，再经粉磨而成。

铝酸盐水泥具有早强高强、耐高温、耐化学侵蚀等特性。当与石膏共同水化时，能生成膨胀性水化产物水化硫铝酸钙，因此，铝酸盐水泥除了用于配制不定形耐火材料外，还可用于抢修抢建、耐硫酸盐腐蚀和冬季施工工程以及配制膨胀水泥和自应力水泥。我国铝酸盐水泥标准要求的主要技术指标见表10.2-10。

表10.2-10 我国铝酸盐水泥的主要技术要求

类型	主要化学成分/%						凝结时间/min		抗压强度/MPa			
	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	R_2O	S①	Cl①	初凝	终凝	6h	1 d	3 d	28 d
CA-50	≥50，<60	≤2.5	≤8.0	≤0.4	≤0.1	≤0.1	≥30	≤360	20①	40	50	—
CA-60	≥60，<68	≤2.0	≤5.0				≥60	≤1 080	—	20	45	85
CA-70	≥68，<77	≤0.7	≤1.0				≥30	≤360	—	30	40	—
CA-80	≥77	≤0.5	≤0.5						—	25	30	—

① 当用户需要时，生产厂应提供结果。

(1) 生产工艺特点

铝酸盐水泥的生产对原燃料的要求：石灰石中 CaO > 54%，SiO_2 < 1%；矾土中 Al_2O_3 > 65%、Al_2O_3/SiO_2 > 7~9；燃料最好采用轻、重柴油或天然气，当用烟煤时，要求灰分 < 10%，挥发分25%~32%，发热量大于25 000 kJ/kg。

铝酸盐水泥的主要矿物为 CA、CA_2、C_2AS、$C_{12}A_7$ 和少量 CT、C_2F、MA。其中CA凝结正常，硬化较快，CA_2 水化较慢，但后期强度高，二者含量占熟料矿物总量的60%以上。$C_{12}A_7$ 凝结快，强度低，在水泥中含量过高会出现急凝和后期强度低、耐火度下降等缺点。C_2AS 是由原料中 SiO_2 带入所致，无水硬性，应适量控制。铝酸盐水泥熟料的适宜化学组成为：Al_2O_3 50%~60%，CaO 2%~34%，SiO_2 < 8%，Fe_2O_3 < 2.5%，MgO < 2.0%，R_2O < 0.4%。

原料中矾土比石灰石难磨得多，生料制备一般是将二者分别粉磨，然后再配料、混匀。用管磨粉磨时，石灰石、矾土的比表面积均应大于500 m²/kg。

铝酸盐水泥熟料烧结温度范围较窄，为1 360~1 410℃，温度过高易产生大量液相，在窑内结大块和结圈，温度偏低时熟料欠烧，影响质量。操作时要注意调整窑速、用煤量、火焰位置和长度，要注意观察窑内熟料的结粒和发黏情况，保持煅烧制度的稳定。正常熟料为棕红色，不含游离 CaO，3~5 mm粒径的熟料升重为650~900 g/L。冷却速度对熟料性能无显著影响。

与硅酸盐水泥不同，铝酸盐水泥粉磨时不需加入石膏和其他外加物，单一熟料经粉磨即得铝酸盐水泥，水泥比表面积为300~400 m²/kg。

(2) 水化产物的晶型转化和后期强度发展

铝酸盐水泥具有快硬早强性能，1 d强度可达3 d的80%以上。铝酸盐水泥由于水化产物的晶型转化，存在长期强度倒缩的问题。这是由于CA和 CA_2 矿物初始水化产物为亚稳相的 C_2AH_8（相对密度为1.95）和 CAH_{10}（相对密度为1.75）等六方晶型产物，在一定的温度和湿度条件下逐渐转化为稳定的 C_3AH_6（相对密度为2.5）立方晶型产物。后者密度较高，体积分别减少35%和50%。晶型转化后硬化体内孔隙率明显提高，导致强度下降。

晶型转化的速度与环境温度和湿度有密切关系。一般来讲，温度越高，湿度越大，晶型转化越快。例如当温度低于20℃时，10年才开始出现强度下降，在干燥高温下转化也很慢，只有在30~50℃的水热条件下转化较快。但是这种转化引起的强度下降不是无止境的，而是存在所谓最低稳定强度，这个最低值的大小又与水泥成分、煅烧质量、水灰比等有关，尤其与水灰比关系较大。水灰比越大、强度下降越大。研究和应用证明，铝酸盐水泥混凝土采用低水灰比和较大水泥用量可起到后期强度的补偿作用，使强度损失减小，回升强度增大。

(3) 低温性能

铝酸盐水泥水化很快，水化6~12 h就释放出大部分水化热，24 h水化热达209kJ/kg，接近硅酸盐水泥7 d的水化热。在低温下，铝酸盐水泥可依赖本身水化放热，使混凝土内部维持较高温度，从而较好地发挥强度。在-4~-2℃养护14 d后转标准养护条件下，早期可达到标准养护的85%~90%，28 d基本与标养相同，见表10.2-11。

表10.2-11 低温下混凝土抗压强度

养护条件	配合比	水灰比	抗压强度/MPa			
			1 d	3 d	7 d	28 d
标准养护	1:1.21:2.24	0.4	40.4/100	42.9/100	45.3/100	48.0/100
-4~-2℃下养护	1:1.21:2.24	0.4	37.0/91.5	37.0/86	39.7/87.5	47.6/99.2

注：表内分母为强度比（%）= 低温养护强度/标准养护强度。

(4) 耐蚀性能

铝酸盐水泥水化后不产生 $Ca(OH)_2$，且能形成 AH_3 凝胶保护层，使硬化后的水泥石质地致密，能耐 pH > 4 的稀酸溶液、硫酸盐溶液及其矿物水的侵蚀。适用于抵抗硫酸盐及其他矿物盐和有机酸等侵蚀的工程，但不适用于接触碱的工程。表10.2-12是试体在3%硫酸钠溶液中的抗侵蚀标准检验结果。

表 10.2-12 铝酸盐水泥的耐蚀性能

水泥品种	耐蚀系数			
	K_1	K_3	K_6	K_{12}
铝酸盐水泥	1.05	0.89	0.96	1.12
抗硫酸盐水泥	要求 $K_6>0.8$			

(5) 耐高温性能

铝酸盐水泥具有良好的耐高温性能，详见“耐高温水泥及胶凝材料”部分。

2.2.2 快硬高强铝酸盐水泥

如前所述，我国主要采用烧结法生产铝酸盐水泥，而国外主要采用熔融法生产。受烧成工艺和原料的限制，我国铝酸盐水泥早期（6 h）强度明显低于国外熔融法生产的铝酸盐水泥，不能满足配制早强耐浇注料的使用要求，特别是大型窑炉喷射施工的要求。为此，我国研制成功了6 h抗压强度大于20 MPa的快硬高强铝酸盐水泥，按28 d抗压强度分为625、725、825、925四个标号，其早强性能基本达到国外熔融法生产的铝酸盐水泥的性能水平。

1）生产技术要求　用回转窑生产快硬高强铝酸盐水泥，对原料纯度要求较高，如矾土要求 $Al_2O_3\geq74\%$，SiO_2 4%～5%，$Fe_2O_3<2.5\%$。杂质含量的降低，相应提高了活性矿物 CA 和 CA_2 的含量。配料时，还应尽量考虑降低 CA_2，提高 CA 含量，以增加水泥的水化速度和早期强度。烧成上，可以采用适当提高窑尾温度，减小窑速，稳定成球粒度等措施。5～10 mm 熟料的升重≥1 050 g/L，水泥比表面积控制在 320～400 m^2/kg。

2）水泥性能　快硬高强铝酸盐水泥的 Al_2O_3 含量和铝酸盐水泥相差不大，但其主要矿物是 CA，其他矿物如 CA_2、C_2AS、$C_{12}A_7$ 等很少，因而水泥活性较高，早期强度发展快。表 10.2-13 是快硬高强铝酸盐水泥的强度。快硬高强铝酸盐水泥初、终凝时间比铝酸盐水泥略快，耐高温性能与铝酸盐水泥相近。

表 10.2-13 快硬高强铝酸盐水泥的强度性能

水泥种类	抗压强度/MPa				抗折强度/MPa			
	6 h	1 d	3 d	28 d	6 h	1 d	3 d	28 d
快硬高强铝酸盐水泥	38.6	58.4	62.5	75.5	5.3	8.1	7.8	7.4
快硬高强铝酸盐水泥	42.2	57.9	65.5	87.0	5.6	7.9	7.8	8.8
法国 Fondu 高铝水泥	41.0	56.0	—	74.0	—	—	—	—

2.3 氟铝酸盐体系水泥

2.3.1 快凝快硬硅酸盐水泥

快凝快硬硅酸盐水泥又称双快硅酸盐水泥，它是以硅酸三钙（C_3S）、氟铝酸钙（$C_{11}A_7\cdot CaF_2$）为主要矿物组成的熟料加入适量的硬石膏、粒化高炉矿渣及活性激发剂，经过磨细制成的一种凝结快、小时强度高的水硬性胶凝材料。与通用硅酸盐水泥相比，双快硅酸盐水泥的主要特点是其熟料矿物中含有氟铝酸钙而不是铝酸三钙，烧成温度较通用硅酸盐水泥熟料低100℃左右。从组成上看它仍属硅酸盐水泥系统，从性能上看它既具有硅酸盐水泥的特点，又具有快凝快硬性能。

快凝快硬硅酸盐水泥1977年由中国建筑材料科学研究院研究成功，在国防建设、工程抢修、止水堵漏及机械铸造等方面得到广泛应用。根据其行业标准 JC314—1996 的要求，其水泥标号按4h强度而定，分为双快－150和双快－200两个标号。

(1) 生产基本技术要求

双快硅酸盐水泥是以石灰质原料、铝质原料和萤石按适当比例配合后粉磨，在回转窑内烧制成水泥熟料，然后再加适量硬石膏共同粉磨而成。其熟料的化学成分为：SiO_2 10%～20%，Al%$_2O_3$ 10%～20%，Fe_2O_3 1%～5%，CaO 55%～65%；矿物组成范围一般为：C_3S 35%～60%，C_2S 5%～15%，$C_{11}A_7\cdot CaF_2$ 20%～40%，C_4AF 4%～10%。熟料烧成的关键在于严格控制烧成温度，因为该熟料中溶剂矿物多，烧成时液相量大，烧成温度低且范围窄，一般为 1 310～1 360℃。水泥粉磨时控制水泥中的 SO_3/Al_2O_3 比例在 0.43～0.52，比表面积大于4 500 cm^2/g。

(2) 性能特点

1）快凝快硬，小时强度高。在常温条件下，双快硅酸盐水泥初凝一般为10～15 min，终凝为15～40 min；1～2 h胶砂抗压强度可达5.0～10.0 MPa，4h可达20～25 MPa。用这种水泥配制的混凝土4h强度可达20 MPa以上。表10.2-14和表10.2-15所示分别为双快硅酸盐水泥及混凝土性能。

表 10.2-14 双快硅酸盐水泥及混凝土性能

水泥名称	比表面积/$cm^2\cdot g^{-1}$	凝结/min		抗压强度/MPa					
		初凝	终凝	2 h	4 h	6 h	1 d	3 d	28 d
双快硅酸盐水泥	5 290	12	32	—	21.7	23.0	22.0	—	50.4
日本超速硬水泥	5 860	7	10	6.1	—	15.2	22.6	34.4	48.9
快硬硅酸盐水泥	3 660	125	205	—	—	—	19.0	37.0	—

表 10.2-15 双快硅酸盐水泥混凝土性能

水泥:砂:石	水灰比	环境温度/℃	坍落度/mm	抗压强度/MPa			
				4 h	6 h	1 d	28 d
1:1.5:3.5	0.45	21	15	21.5	24.6	25.2	41.6

2）低温性能好。双快硅酸盐水泥不仅在常温下具有较高的小时强度，而且在低温条件下也同样能发挥较高的小时强度，适于各种冬季紧急抢修和低温工程。双快硅酸盐水泥在低温下的混凝土强度如图10.2-2所示，所用混凝土配比为1:1.5:3.5，水灰比为0.45，坍落度为15～20 cm，常温下掺入0.2%的酒石酸作缓凝剂。

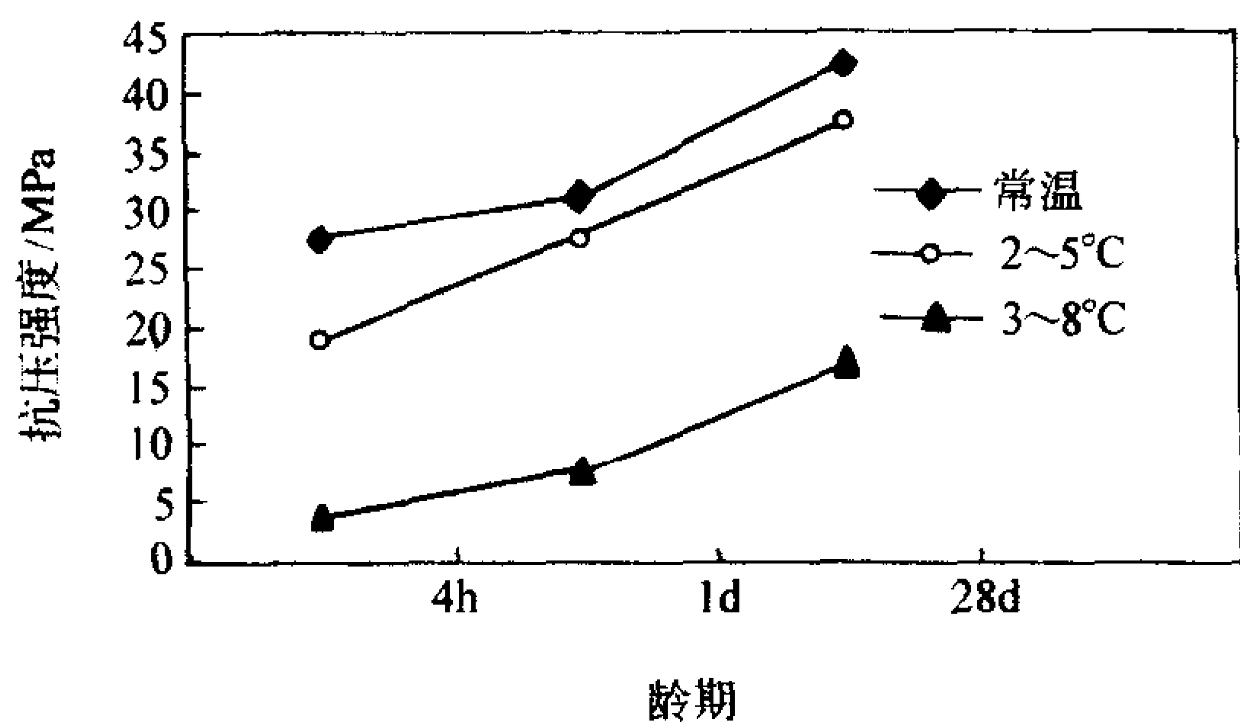


图10.2-2 双快硅酸盐水泥混凝土的低温性能

长期强度高、耐蚀性能好：表10.2-16及表10.2-17列出了双快硅酸盐水泥混凝土的长期强度发展规律及抗硫酸盐侵蚀性能。由表中数据可见，在水或湿气养护条件下，双快硅酸盐水泥混凝上的强度随着龄期的延长而稳定地增长，而且具有良好的抗硫酸盐侵蚀性能。

表10.2-16 双快硅酸盐水泥混凝土的长期强度发展规律

试样类别	养护条件	抗压强度和抗折强度/MPa			
		4 h	28 d	1 a	2 a
砂浆	水养	19.0/3.4	50.0/7.6	71.8/9.0	77.2/10.6
混凝土	雾气养护	17.4/1.8	39.3/4.3	59.4/8.4	—

表10.2-17 双快硅酸盐水泥抗硫酸盐侵蚀性能

水泥名称	3% Na_2SO_4			1% $MgSO_4$		
	K_1	K_2	K_6	K_1	K_2	K_6
双快硅酸盐水泥	1.07	0.79	0.87	1.14	1.09	1.30
425普通硅酸盐水泥	0.88	0.54	0.64	0.51	0.54	0.66
抗硫酸盐硅酸盐水泥	—	—	>0.8	—	—	>0.8

3）其他性能　双快硅酸盐水泥还具有微膨胀性、一定的抗冻性，抗冻标号能达到M100～M150。此外，对钢筋黏结力好，不锈蚀钢筋，弹性模量与普通水泥相当。

（3）水化与硬化

XRD及DTA分析结果表明：双快硅酸盐水泥的主要水化产物是水化硫铝酸钙及水化硅酸钙凝胶。水泥加水后1 h即有大量的水化硫铝酸钙形成，而且水化硫铝酸钙的大量快速生成，降低了液相中CaO的浓度，促使C_3S迅速水化。C_3S水化生成的$Ca(OH)_2$反过来又为水化硫铝酸钙的进一步形成提供了充足的CaO。

（4）应用注意事项

快凝快硬硅酸盐水泥具有快凝快硬的特性，其混凝土拌和物的流动度损失较快。因此，使用时每次混凝土的拌和量要少，应随拌和随浇注，并应尽量缩短运输距离。

使用双快硅酸盐水泥时，必须根据气温高低掺加适量的缓凝剂。常用的缓凝剂有酒石酸和柠檬酸，掺量一般为0.1%～0.3%。缓凝剂必须先溶于拌和水中，将其完全溶解后才能进行拌和。

水泥与集料干拌均匀后，必须立即加水拌和，禁止将混凝土拌和物放置一段时间后再加水。机械搅拌时，加料的顺序应先加粗集料与水，搅拌数分钟后再加细集料与水泥。要特别注意对搅拌机及时清理，以防水泥黏结。

浇注混凝土最好使用振捣器振实，适当配合人工抹平。禁止在施工面上任意洒水抹面。

已浇好的混凝土待其凝固（表面开始泛白并发热）后，应覆盖草袋或塑料薄膜，同时洒水养护。如在短期不交付使用，最好能养护1～3 d。

双快硅酸盐水泥必须妥善保存，以防风化，而且不得与其他任何品种水泥混合使用。

2.3.2 快凝快硬氟铝酸盐水泥

快凝快硬氟铝酸盐水泥简称双快氟铝酸盐水泥。它是以氟铝酸钙、硅酸二钙为主要成分的熟料加入适量的粒化高炉矿渣、硬石膏和激发剂经过细磨而制成的一种凝结快、小时强度高的水硬性胶凝材料。这种水泥熟料以氟铝酸钙矿物为主，较型砂水泥、双快硅酸盐水泥含有较多的氟铝酸钙，因此其快凝快硬性能更为突出。适用于抢修、抢建、堵漏以及地下矿井锚固、机械铸造和低温施工等。通过华北几个机场的试用，特别是对唐山机场地震后的抢修，收到了很好的效果。

（1）生产技术要求

双快氟铝酸盐水泥生产所用原料及制备工艺与双快硅酸盐水泥基本相同，只是生料配料方面有所差别，要求铝质原料品位较高，Al_2O_3含量大于60%。其熟料主要矿物组成为：$C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 70%～75%，C_2S 10%～20%，另有少量的C_2F和CT矿物，烧成温度为1 340～1 400℃，水泥粉磨控制比表面积在550 m^2/kg左右。

（2）水泥及混凝土性能

1）凝结硬化快、小时强度高、低温性能好。双快氟铝酸盐水泥凝结硬化较快，在一般环境温度下（20℃左右），不掺缓凝剂时初凝1～2 min，终凝2～4 min，掺入缓凝剂可使其凝结时间推迟至20～60 min。缓凝剂以酒石酸、柠檬酸、硼酸的缓凝效果较好。一般该水泥4h软练胶砂抗压强度可达29.4 MPa以上，用这种水泥配制的混凝土，4 h强度可达19.6 MPa。由于水化速度快，放热集中，4 h放出热量可达250 kJ/kg，占其7 d水化放热的75%～80%，比硅酸盐水泥相应地高6～10倍。因此该水泥在低温下强度的发展也很快，1 d即接近正常养护水平。表10.2-18及表10.2-19分别给出了双快氟铝酸盐水泥及混凝土的主要物理性能。

表10.2-18 双快氟铝酸盐水泥的主要物理性能

水泥名称	缓凝剂/%	凝结/min		抗压强度和抗折强度/MPa				
		初凝	终凝	1 h	2 h	4 h	1 d	28 d
双快氟铝酸盐水泥	0.3	11	12	—	—	31.4/5.3	40.9/5.4	53.7/6.8
	—	2	3	23.6/4.4	27.0/4.7	28.0/5.0	37.2/5.1	54.7/5.3
双快硅酸盐水泥	0.2	28	36	—	—	22.3/3.5	30.2/5.7	50.6/7.5
日本超速硬水泥	—	7	10	—	6.1/	—	22.6/	48.9/

表 10.2-19 双快氟铝酸盐水泥混凝土的主要物理性能

编号	配合比 水泥:砂:石	缓凝剂 /%	坍落度 /mm	试验温度 /℃	抗压强度/MPa							施工时间/min
					1 h	2 h	3 h	4 h	6 h	1 d	28 d	
1	1:1.8:2.7	0.5	20	20	—	—	25.3	27.5	30.3	36.5	46.2	30
2	1:2:3	0.5	17	17	4.0	9.7	22.6	—	—	—	49.7	—
3	1:2:3	0.5	15	15	—	—	—	18.3	27.1	29.4	—	60
4	1:1.47:3.6	0.45	15	15	—	—	—	20.6	29.1	37.0	58.5	80
5	1:1.47:3.6	0.45	20	5	—	—	—	13.2	15.5	35.3	—	15

2）长期强度高，抗侵蚀性能好，且具有微膨胀性。双快氟铝酸盐水泥的主要水化产物是三硫型水化硫铝酸钙(AFt)、水化氧化铝凝胶和水化硅酸钙，这些水化产物通常情况下不存在后期强度下降问题。这种水泥配制的混凝土，其强度随龄期的延长而增长。从抗硫酸盐性能看，双快氟铝酸盐水泥表现尤为突出，其 1～6 个月的抗硫酸盐侵蚀系数均大于 1.0。表 10.2-20 是双快氟铝酸盐水泥与其他类型水泥在 3% Na_2SO_4 溶液中的抗硫酸盐性能对比结果。此外，该水泥还具有微膨胀性，其 28 d 净浆线膨胀率为 0.1%左右，而且长期膨胀性能稳定。

表 10.2-20 双快氟铝酸盐水泥与其他类型水泥抗硫酸盐性能对比

水泥类别	抗侵蚀系数		
	K_1	K_2	K_6
双快氟铝酸盐水泥	1.07	0.79	0.87
双快硅酸盐水泥	1.20	1.06	1.03
普通硅酸盐水泥	0.88	0.54	0.64
抗硫酸盐硅酸盐水泥	—	—	>0.80

(3) 水化与硬化

双快氟铝酸盐水泥与双快硅酸盐水泥的水化硬化过程及水化产物基本相同，二者的区别主要在于前者的水化进程更快，生成的 AFt 更多。

(4) 应用注意事项

双快氟铝酸盐水泥的应用及注意事项与双快硅酸盐水泥基本相同，另外应该注意以下两方面：

1）缓凝剂采用硼酸，掺入量占水泥质量的 0.2%～0.6%，低温下少量掺入比不掺的有较好的强度；

2）该水泥早期对钢筋有轻微锈蚀，但后期不发展。

2.3.3 快凝快硬型砂水泥

快凝快硬型砂水泥，简称双快型砂水泥，是以硅酸三钙、氟铝酸钙为主要矿物的熟料，外掺适当硬石膏磨制而成的一种水硬性胶凝材料。这是一种快凝快硬、强度增长以小时计算的特种水泥，是专门用来黏结铸造用砂的一种新型无机黏剂。1975 年开始在铸造行业使用，至今已有 20 多年的生产应用历史。1991 年制定了型砂水泥专业标准 JC419—91。该水泥经全国几十个铸造厂使用证明，可以提高劳动生产率、降低劳动强度，具有造型简单、清砂容易、不产生缩沉、铸件几何尺寸准确、质量好、消耗少、成本低等优点。还可用于紧急工程抢修、止水堵漏，效果很好。

根据 JC419—1996 的技术要求，双快型砂水泥应满足：水泥中三氧化硫含量不得超过 9.0%；水泥比表面积不得小于 450 m^2/kg；凝结时间初凝不得早于 50 s，终凝不得迟于 12 min；型砂水泥各龄期抗压强度不得低于表 10.2-21 所列数值。

表 10.2-21 型砂水泥的强度要求

龄 期	1 h	2 h	24 h
抗压强度/MPa	0.30	0.40	0.90

(1) 生产方法

双快型砂水泥实际上是一种含氟铝酸盐矿物的快凝快硬型水泥。它是以铝质原料、石灰质原料、萤石，经适当配合，在回转窑内烧制成氟铝酸盐水泥熟料，再加适量硬石膏磨细而成。铝质原料一般要求 $Al_2O_3 \geq 40\%$，采用矾土或其他铝质原料，如粉煤灰、煤矸石等均可；石灰石原则上要求较纯；硬石膏要求 $SO_3 \geq 50\%$；萤石等无特殊要求。

熟料矿物的组成范围为：C_3S 42%～58%，C_2S 8%～18%，$C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 21%～27%，C_4AF < 10%，f-CaO < 1%。烧成温度一般在 1 350～1 400℃，烧成范围较窄，煅烧时须严格控制，烧成的熟料要进行急冷。粉磨时掺入 7%～13%的无水石膏，比表面积控制在 500～600 m^2/kg。

(2) 技术性能

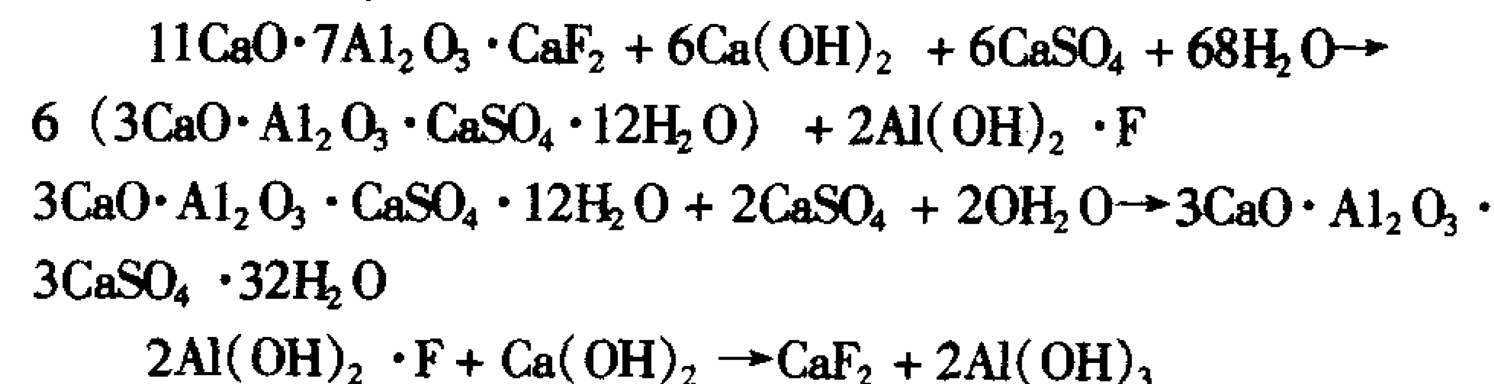
双快型砂水泥常温下凝结硬化快，小时强度高。型砂抗压强度一般为：1 h 0.3～0.4 MPa，2 h 0.4～0.6 MPa，24 h > 0.9 MPa。铸造生产用它制作的泥芯，一般成形 1～2 h 即可起吊。由于该水泥水化速度快，放热集中，4 h 水化放热 196 kJ/kg，占其 7 d 水化热的 50%以上，而且总的水化热高，有利于冬季施工。

用双快型砂水泥配制的型砂溃散性好，清砂容易。采用 100 份新砂、8 份型砂水泥、6.5 份水成形的型砂试体，经 1 000℃高温处理后，型砂抗压强度由室温 0.9 MPa 以上下降到 0.1～0.2 MPa，比水玻璃自硬砂或黏土砂在这一温度下的抗压强度低得多，这样致使型砂溃散性良好，清砂容易。

此外，双快型砂水泥还具有凝结时间可调、型砂旧砂易于回收再利用等优点。

(3) 水化与硬化

XRD 分析显示，双快型砂水泥水化 2 h 后，其主要矿物为钙矾石（AFt）；3 h 有单硫型水化硫铝酸钙晶体（AFm）产生；6 h 以后 $CaSO_4$ 全部消失，AFm 生成量有所增加；直至 28 d 仍然以 AFt 和 AFm 为主。此外，还有部分 C-S-H 凝胶及 CH 晶体生成。氟铝酸钙的水化反应可认为依下列各式进行：



$$11CaO\cdot 7Al_2O_3\cdot CaF_2 + 6Ca(OH)_2 + 6CaSO_4 + 68H_2O \rightarrow 6\ (3CaO\cdot Al_2O_3\cdot CaSO_4\cdot 12H_2O) + 2Al(OH)_2\cdot F$$

$$3CaO\cdot Al_2O_3\cdot CaSO_4\cdot 12H_2O + 2CaSO_4 + 20H_2O \rightarrow 3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 3CaSO_4\cdot 32H_2O$$

$$2Al(OH)_2\cdot F + Ca(OH)_2 \rightarrow CaF_2 + 2Al(OH)_3$$

C_3S 和 C_2S 的水化反应则和硅酸盐水泥中的相同，水化产物同样是 C-S-H 凝胶和 $Ca(OH)_2$，只是反应速率有所加快。因此，双快型砂水泥的水泥石结构也是以钙矾石晶体为骨架，其中填充以 C-S-H 凝胶和铝胶，故能迅速达到很高的致密度。

(4) 应用及注意事项

双快型砂水泥是专门黏结铸造用砂的新型黏结剂，是生产大、中型铸铁件的一种良好的人造材料，也可用于铸钢件以及抢修、堵漏等。型砂水泥的加入量一般在6%～8%，型砂水泥自硬砂加水量为5%～7%，原砂含水量不宜大于7%，缓凝剂的加入量可根据操作时间的长短、气温、湿度的不同进行适当调整。一般按所确定的型砂配比，先将原砂和水泥干混1 min，然后加水湿混1～2 min，即可出砂使用。

应用时应注意，型砂水泥自硬砂应随拌随用，混制时间不宜过长，否则易发热而加速硬化。另外湿砂不宜和型砂水泥干混后放置过长时间。制成的泥芯和外模一般宜在不高于200℃温度（大件不高于250℃）中烘烤，以免影响强度。型砂水泥容易吸潮，应采用四层牛皮纸，中间夹一层塑料袋包装，一般在室内干燥处可保存3～6个月。

2.4　硫铝酸盐体系水泥

硫铝酸盐体系水泥是我国自主开发的居世界领先水平的主要特种水泥体系。它由中国建筑材料科学研究院研究开发成功，包括以无水硫铝酸钙（$C_4A_3\bar{s}$）和硅酸二钙（C_2S）为主要组成矿物的硫铝酸盐水泥以及以无水硫铝酸钙（$C_4A_3\bar{s}$）和铁铝酸四钙（C_4AF）为主要组成矿物的铁铝酸盐水泥。以这两个水泥熟料体系为基础可以开发出快硬水泥、膨胀水泥及自应力水泥等，主要适用于快硬早强工程、低温工程、抢修堵漏工程、补偿收缩混凝土工程以及自应力水泥制品的制备等，而且对于这些水泥均有相应的国家或行业标准以规范生产。本篇主要介绍适用于早强工程的快硬硫铝酸盐体系水泥。

2.4.1　快硬硫铝酸盐水泥

快硬硫铝酸盐水泥是以适当成分的生料，经煅烧所得以无水硫铝酸钙和硅酸二钙为主要矿物成分的熟料，加入适量石膏磨细制成的早期强度高的水硬性胶凝材料。水泥标号以3 d抗压强度表示，分为42.5、52.5、62.5、72.5四个强度等级。其品质指标要求水泥比表面积不低于350 m^2/kg，初凝不得早于25 min，终凝不得迟于3 h，各龄期强度不得低于表10.2-22所列数值。

表10.2-22　快硬硫铝酸盐水泥的强度指标

强度等级	抗压强度/MPa			抗折强度/MPa		
	1 d	3 d	28 d	1 d	3 d	28 d
42.5	33.0	42.5	45.0	6.0	6.5	7.0
52.5	42.0	52.5	55.0	6.5	7.0	7.5
62.5	50.0	62.5	65.0	7.0	7.5	8.0
72.5	56.0	72.5	75.0	7.5	8.0	8.5

(1) 生产技术要求

以铝质原料（如矾土）、石灰质原料（如石灰石）和石膏，经适当配合后，煅烧成含有适量无水硫铝酸钙的熟料，再掺适量石膏共同磨细，即可制得快硬硫铝酸盐水泥。该水泥生产对原材料、燃料提出的要求如下：

矾土：$Al_2O_3>50\%～65\%$，$SiO_2<25\%$；

石灰石：$CaO>50\%$；$MgO<1.5\%$；

石膏：$SO_3>38\%$；

烟煤：灰分<25%；挥发分>18%～30%。

快硬硫铝酸盐水泥熟料的主要化学成分含量一般控制在如下范围：

CaO 40%～44%，Al_2O_3 8%～22%，SiO_2 8%～12%，Fe_2O_3 2%～4%，SO_3 12%～16%。

熟料的主要矿物为无水硫铝酸钙，硅酸二钙，还有少量的硫酸钙、钙钛矿和含铁相等。这些矿物的组成大致是：$C_4A_3\bar{s}$ 42%～52%，C_2S 27%～40%，C_4AF 4%～8%。在回转窑内煅烧时，熟料的烧成温度为1 300～1 400℃。由于烧成范围宽，且熟料的形成基本上是固相反应，出现的液相少，没有结圈危险，所以操作相对较容易。该熟料烧成时应严格控制温度，烧成温度太低，产生较多的f－CaO，使水泥急凝；而烧成温度过高，如超过1 400℃，将导致无水硫铝酸钙的迅速分解。

(2) 水泥性能

快硬硫铝酸盐水泥凝结正常，初凝不早于25 min，终凝不迟于3 h。早期强度高，12 h胶砂强度在29.4 MPa以上。用这种水泥配制的混凝土具有较高的早期强度（见表10.2-23），以及良好的抗冻性和低温硬化性能。用这种水泥配制的砂浆或混凝土，拌合后立即受冻，再恢复正温养护，最终强度基本上不降低，因此可在负温（－15～－25℃）的条件下使用。

该水泥的另一个主要特征是水化产物的液相碱度低，pH值为10.5～11.5。由于这一特点，使水泥在早期对钢筋有轻微锈蚀，但以后不继续发展，因此不构成潜在危险。利用该水泥碱度低的特点可以制备低碱度水泥。此外，如早期养护不好，用快硬硫铝酸盐水泥配制的混凝土表面可能会出现"起砂"现象，如施工早期能很好地养护和加强抹面，这一现象可以克服。

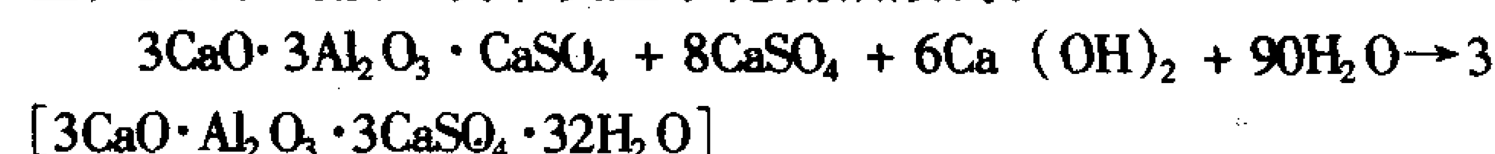
该水泥抗渗性好，在30个标准大气压下不渗水，干缩比硅酸盐水泥小，且有较好的耐硫酸盐侵蚀性能。其主要水化产物为三硫型水化硫铝酸钙、水化氧化铝凝胶、水化硅酸钙凝胶和单硫型水化硫铝酸钙。在正常条件下，这些水化产物是稳定的，后期强度平稳增长，无倒缩现象。

表10.2-23　快硬硫铝酸盐水泥的混凝土性能

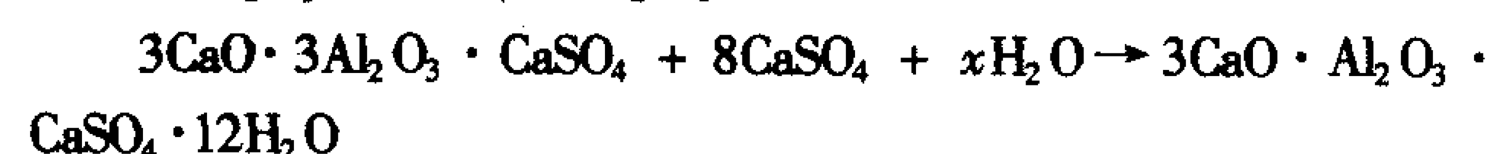
编号	混凝土配合比 水泥:砂:石	水泥用量 /$m^3\cdot kg^{-1}$	水灰比	坍落度 /mm	抗压强度/MPa		
					12h	1 d	3 d
1	1:0.75:2.10	577	0.41	55	20.6	38.7	45.0
2	1:1.71:3.33	367	0.50	50	9.9	27.9	34.7
3	1:2.27:4.0	303	0.66	40	6.3	24.1	30.6

(3) 水化与硬化

快硬硫铝酸盐水泥的水化除无水硫铝酸钙外，其他矿物的水化与硅酸盐水泥类似。无水硫铝酸钙发生如下水化反应，生成三硫和/或单硫型水化硫铝酸钙：



$$3CaO\cdot 3Al_2O_3\cdot CaSO_4+8CaSO_4+6Ca(OH)_2+90H_2O\rightarrow 3[3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 3CaSO_4\cdot 32H_2O]$$



$$3CaO\cdot 3Al_2O_3\cdot CaSO_4+8CaSO_4+xH_2O\rightarrow 3CaO\cdot Al_2O_3\cdot CaSO_4\cdot 12H_2O$$

(4) 应用注意事项

快硬硫铝酸盐水泥应用时应注意以下问题。

用快硬硫铝酸盐水泥配制混凝土，每立方米混凝土水泥最低用量不宜小于280 kg，采用的水灰比范围一般为0.38～0.65；施工时，特别是夏天，混凝土硬化后应及时保湿养护，养护期不宜少于3 d；冬季施工时，可加入适量的防冻剂，并适当提高混凝土入模温度，进行蓄热养护；不得用于耐热工程或使用环境温度经常处于100℃的混凝土工程，用以制作水泥制品或构件的蒸养温度不宜超过80℃，时间不宜超过2 h；该水泥早期对钢筋有轻微锈蚀，用于防锈要求较高的工程时，可加入适量的阻锈剂；快硬硫铝酸盐水泥砂浆或混凝土失去流动性后，不得第二次加水拌合使用；严防在该水泥或混凝土搅拌机中混入其他品种的水泥和石灰等高

碱性物质；快硬硫铝酸盐水泥混凝土不得与其他水泥混凝土混合使用，但可以浇注在已硬化的其他水泥混凝土上。

2.4.2　快硬铁铝酸盐水泥

（1）生产技术要求

快硬铁铝酸盐水泥的生产基本与快硬硫铝酸盐水泥相同，生产原材料、燃材料的要求的比硫铝酸盐水泥进一步放宽。

矾土：$Al_2O_3>45\%$，$SiO_2<25\%$；

石灰石：$CaO>50\%$，$MgO<1.5\%$；

石膏：$SO_3>38\%$；

烟煤：灰分<20%，挥发分>18%～30%。

快硬铁铝酸盐水泥熟料主要矿物组成为：无水硫铝酸钙30%～45%，铁铝酸盐相20%～30%，硅酸二钙15%～25%。一般在普通回转窑内煅烧，其烧成温度较低，一般在1 250～1 350℃范围内，烧成范围较宽。由于熟料矿物主要通过固相反应而形成，液相很少，所以操作比较容易，没有结圈的危险。烧制出的熟料质地疏松，易磨性很好。

快硬铁铝酸盐水泥是由熟料、石灰石和二水石膏经混合粉磨而成的。粉磨比表面积控制在400 m^2/kg以上。制备水泥时掺入一定量石灰石的目的是消除快硬铁铝酸盐水泥7 d到28 d之间的抗折强度倒缩的问题。其品质指标要求与快硬硫铝酸盐水泥的基本相同。

（2）技术性能

快硬铁铝酸盐水泥具有凝结硬化快、早强和高强的特性。该水泥的3 d抗压强度可达60.0～80.0 MPa，抗折强度达8.0～10.0 MPa。后期强度也较高，没有强度倒缩问题。试验结果表明，1年抗压强度范围是70.0～90.0 MPa，3年为90.0～100.0 MPa。适用于具有早强要求的工程、低温工程、紧急抢修抢建工程以及煤矿矿井的喷锚支护工程。

快硬铁铝酸盐水泥具有很好的耐海水侵蚀和抗硫酸盐侵蚀性能。经长期试验及观察证明，快硬铁铝酸盐水泥在各种水泥中具有最好的耐海水及硫酸盐侵蚀性能。表10.2-24为三种水泥在8% Na_2SO_4和10% NaCl溶液中浸泡6个月的对比结果。

快硬铁铝酸盐水泥水化后的液相碱度较快硬硫铝酸盐水泥为高，pH值为11.5～12.5。试验及应用结果表明，该水泥对钢筋没有锈蚀，而且不发生像快硬硫铝酸盐水泥那样的“起砂”现象，加之水化产物中存在数量较多的铁胶和铝胶，致使其混凝土制品具有良好的耐化学侵蚀及抗海水冲刷性能。

表10.2-24　几种水泥的耐化学侵蚀性能比较

水泥类型	抗侵蚀系数 K_6	
	8% Na_2SO_4溶液	10% NaCl溶液
铝酸盐水泥	0.86	0.91
快硬硫铝酸盐水泥	0.98	0.89
快硬铁铝酸盐水泥	1.05	1.00

2.5　其他

2.5.1　阿利尼特水泥

阿利尼特水泥是由以阿利尼特（Alinite，分子式为$21CaO\cdot6SiO_2\cdot Al_2O_3\cdot CaCl_2$）为主导矿物的熟料掺加适量的石膏经粉磨而成的水硬性胶凝材料。一般熟料中阿利尼特矿物含量为60%～80%，熟料煅烧温度为1 000～1 100℃，因此阿利尼特水泥是一种低温节能型水泥。该水泥1977年由前苏联学者首先研制成功，我国于1988年完成了试制工作。用该水泥配制的混凝土标号可达C60～C70，经长期试验表明对钢筋无锈蚀。

（1）阿利尼特水泥熟料的制备

生产阿利尼特水泥常用三类原料：钙质原料如石灰石、泥灰岩等；酸性原料如黏土、粉煤灰、煤矸石等；$CaCl_2$原料如碱渣和工业副产品$CaCl_2$等。其熟料中的主要矿物包括$21CaO\cdot6SiO_2\cdot Al_2O_3\cdot CaCl_2$（$C_{21}S_6A\cdot CaCl_2$）、$C_2S$、$C_{11}A_7\cdot CaCl_2$、$C_6AF_2$以及未挥发的KCl、NaCl和$CaSO_4$。熟料的主要化学成分为：CaO 58%～64%，$SiO_2$ 19%～24%，Al_2O_3 4%～8%，Fe_2O_3 2%～5%，MgO 2%～6%，Cl^- 1%～4%。

阿利尼特水泥生料的制备要根据所用的原料和生产方式——回转窑、立窑或轮窑不同而有所不同。当采用工业$CaCl_2$配料时，$CaCl_2$以固体形式加到石灰石和黏土混合料中，研磨混匀后即可入窑或成球、挤砖后入窑煅烧。当采用碱渣配料时，由于碱渣含水量比较高，采用经改造后的轮碾生产时，应将预先干法磨好的生料粉和已调整好水分的湿碱渣放入轮碾中混碾。煅烧设备可采用回转窑、轮窑、隧道窑或立窑。阿利尼特水泥熟料实际生产的煅烧温度在1 050～1 250℃，熟料中的游离氧化钙含量控制在2%以内。阿利尼特熟料的典型化学成分和矿物组成分别如表10.2-25和表10.2-26所示。

表10.2-25　阿利尼特熟料的典型化学成分

编号	MgO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	SO_3	Cl	K_2O	Na_2O	f-CaO
1	4.60	19.69	6.01	2.10	58.25	3.37	3.76	0.26	0.76	1.89
2	1.92	21.91	6.51	2.25	59.76	2.40	3.35	0.11	0.33	1.11
3	—	23.53	6.97	2.75	58.02	0.63	2.48	0.02	0.30	—

表10.2-26　阿利尼特熟料的典型矿物组成

编号	$C_{21}S_6A\cdot CaCl_2$	C_2S	C_6AF_2	$C_{11}A_7\cdot CaCl_2$	$CaCl_2$	$CaSO_4$	KCl	NaCl
1	42.32	31.21	4.98	5.81	1.22	5.73	0.46	1.63
2	39.86	5.34	7.13	1.69	4.08	0.19	0.71	—
3	32.17	42.95	6.45	8.67	0.74	1.07	0.04	0.64

（2）水泥的性能

阿利尼特熟料加5%石膏磨成阿利尼特水泥，其凝结较通用硅酸盐水泥快，初凝为30～90 min，终凝为1～2 h；早期强度发挥较快，但28 d强度较通用硅酸盐水泥低1～2个标号。表10.2-27和表10.2-28分别为阿利尼特水泥及混凝土的主要物理性能。

表 10.2-27 阿利尼特水泥的主要物理性能

编号	细度/%	标稠/%	凝结/min		压蒸膨胀率/%	抗压强度和抗折强度/MPa		
			初凝	终凝		3 d	7 d	28 d
1	1.8	28.50	36	76	0.34	20.1/3.9	25.4/4.7	34.8/5.6
2	1.6	27.00	65	110	—	18.0/3.2	23.9/4.2	34.3/5.5
3	3.6	26.75	48	98	0.20	23.7/4.7	32.5/5.7	45.4/6.5

表 10.2-28 阿利尼特水泥混凝土性能

编号	设计标号	配合比 水泥:砂:石	水灰比	水泥用量 $/kg\cdot m^{-3}$	坍落度 /mm	抗压强度/MPa	
						7 d	28 d
1	C20	1:1.65:3.69	0.46	370	47	16.7	24.5
2	C30	1:1.61:3.28	0.48	380	89	17.8	35.0

由于阿利尼特水泥中含有较多的 Cl^-，因此钢筋锈蚀性能对该水泥的应用至关重要。试验结果表明，用阿利尼特水泥配制的阿利尼特水泥混凝土，在雾室条件下养护 28 d 和 3 个月均未发现锈蚀，钢筋表面非常光亮，而硅酸盐水泥混凝土中的钢筋表面发乌。在碳化条件下，3 个月后阿利尼特水泥混凝土中钢筋出现一些锈斑，但并不严重，其余部分仍非常光亮。当然，阿利尼特水泥对钢筋是否存在锈蚀的问题，有待进一步研究。

2.5.2 超高强水泥

水泥是目前人类社会应用最大的人造材料，它具有成本低、使用方便、原料易得、耐久性较好等优点。随着社会与经济的日益发展，对水泥的性能也提出了更高要求。通常条件下，水泥的强度较低，尤其是抗折强度低，一般在 10 MPa 以下，很难超过 20 MPa。针对这一问题，水泥科学家作了大量研究工作，近年来终于取得突破性进展，开发出两种超高强水泥，即 DSP 水泥和 MDF 水泥，使得水泥材料的性能产生了质的飞跃。如 DSP 水泥抗压强度可达 200～300 为 MPa，纤维增韧条件下抗弯强度达 75 MPa 以上；MDF 水泥抗压强度为 300 MPa，抗弯强度 60～150 MPa。由于这些材料无需高温烧结而具有类似于高技术陶瓷的性能，因此又可通称为化学结合陶瓷（chemically bonded ceramics，CBC）。

（1）DSP 水泥

DSP（densified system containing homogeneousely arranged ultrafine particles），即含均匀分布超细颗粒的致密系统。它是在 1981 年由丹麦 Aalborg Portland 试验室采用合理的材料颗粒级配、极低的水/胶比，并在超塑化剂的作用下首先开发成功的一种孔隙率很低的超高强水泥，目前 DSP 材料无论在现浇混凝土或制品生产方面均取得很大成功，具有良好的市场开发前景。

1）DSP 水泥的成分及制备　DSP 水泥主要成分为波特兰水泥，并掺加一定量的硅灰和超塑化剂。硅灰掺入系统的作用主要有两个：一是有效地填充水泥粒子间的孔隙，使体系呈非常密实的状态；二是与水泥水化产物 $Ca(OH)_2$ 发生二次火山灰反应，生成强度组分 C-S-H 凝胶。超塑化剂是一种有机高分子表面活性剂，对固体粒子有极强的分散作用，在它的作用下，用少量水就能将 DSP 水泥拌制成和易性很好的浆体。通常采用的水/胶比仅为 0.12～0.22。DSP 水泥的典型配比为：波特兰水泥:硅灰:超塑化剂 = 400:133:13.5。还可在体系中加入体积分数为 3%～5% 的纤维如碳纤维、钢纤维、SiC 纤维等，以改善 DSP 的断裂韧度。用 DSP 可制备具有不同塑性的混凝土，而且采用普通混凝土浇筑技术即可处理。生产制品时也可采用塑料或陶瓷加工技术，如挤压成形、碾压成形或热压成形等。

2）DSP 水泥硬化体的组成和结构与性能　DSP 水泥用水量很少，因此大部分水泥没有充分水化。硬化体中主要是未水化的水泥颗粒、未充分反应的硅灰颗粒以及一定量的水泥水化产物 C-S-H 凝胶和 $Ca(OH)_2$。由于硅灰能与 $Ca(OH)_2$ 发生二次火山灰反应，因此浆体中剩余的游离 $Ca(OH)_2$ 很少，见不到明显的 $Ca(OH)_2$ 晶体。XRD 和 DTA 研究表明，DSP 浆体一般水化 28 d 后基本上找不到 $Ca(OH)_2$ 晶体存在的证据。TMS 及 NMR 研究证实，DSP 浆体中的 C-S-H 凝胶中的 CaO/SiO_2 摩尔比低于纯波特兰水泥硬化体中 C-S-H 的 CaO/SiO_2 摩尔比 DSP 水泥硬化体的结构非常均匀、致密，基本不存在 0.1 μm 以上的孔。

3）DSP 水泥混凝土的性能　图 10.2-3 为 DSP 水泥及混凝土的强度发展情况。DSP 水泥配制的普通混凝土 28 d 抗压强度为 120 MPa，实际上 DSP 水泥本身的强度在 200 MPa 以上，由于所采用的是强度较低的普通集料，因此集料本身成为混凝土强度的薄弱环节。从破坏的试体观察，破坏主要发生在集料内部。采用特殊集料如粒径小于 4 mm 的烧矾土，DSP 混凝土的抗压强度可高达 270 MPa。

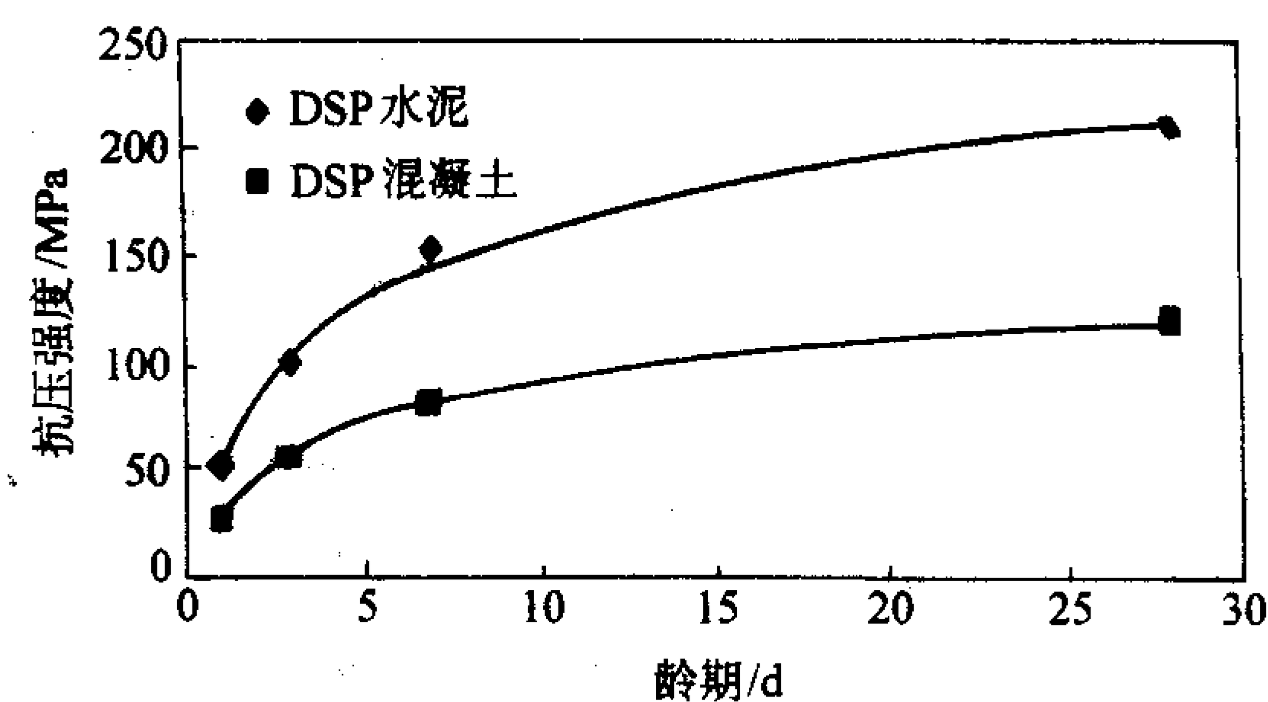


图 10.2-3 DSP 水泥及混凝土的强度发展规律

与其他材料相比，尽管 DSP 水泥的抗压强度仅相当于优质钢材的 50%，但其强度/密度比高，优质 DSP 水泥的强度/密度比要高于钢材近 1 倍。DSP 混凝土的弹性模量为 50 000～100 000 MPa，相当于普通混凝土的 1.5～2 倍。DSP 水泥在不掺增强材料的情况下表现出较高的脆性。在抗冻融性能方面，用低温微量热计试验表明，DSP 水泥硬化体中水的冻结要在 -35～-45℃才开始，在 -50℃时才有 60% 的水发生冻结。由此可见 DSP 材料抗冻性极好。DSP 水泥硬化体的氯离子扩散系数要比普通水泥小一个数量级。在 100% 相对湿度条件下的电阻是 10^4 Ω·m，比普通水泥大 2～3 个数量级，接近电绝缘体的阻抗。

4）应用　DSP 水泥材料诞生之初最先用于各种侵蚀环境，如化学工业地面、停车场、阳台等。由于侵蚀介质在 DSP 材料中的扩散速率大大低于普通混凝土，因此耐久性明显提高。以后又在 DSP 材料中配入煅烧矾土集料，制得高耐磨 DSP 材料，用于代替铸石、橡胶和钢材，制作各种耐磨衬里材料、管道或金属切削工具。丹麦 Aalborg Portland 公司用“Densit”商标销售 DSP 产品。一个典型的实例是制作水泥厂粉料气动输送系统的螺旋喂料器。通常这种喂料器是用表面覆盖烧结碳化硅的钢制成，一般使用 250 h 后就被磨损。而用高耐磨 DSP 材料制得的喂料器使用寿命达 5 倍以上。DSP 材料中掺入各种掺和料或纤维可制得一系列不同用途的高级材料。如加入 4%6 mm 特制聚丙烯纤维，可用于海洋构筑物的修补材料。

（2）MDF 水泥

MDF 水泥全名“macro - defect free cement”，即“无大孔水泥”，它是在 1982 年由英国帝国化学工业公司 J.D. Birchall 等人首先研究成功的一种由水泥和高聚物复合并经特殊加工工艺制成的超高强水泥。由于该水泥抗拉强度达 30 ~ 100MPa，接近陶瓷和低碳钢，低温下也具有良好的力学性能，而且有望成为性能优异的低介电绝缘材料，因而具有广阔的开发前景。

1）水泥的成分及制备　MDF 水泥的主要成分是水泥和水溶性聚合物。其中水泥是基材，可以采用波特兰水泥，也可用铝酸盐水泥。水溶性聚合物包括聚丙基甲基纤维素、聚丙烯酰胺和聚乙烯醇等，可单独使用一种，也可多种复合使用。

MDF 水泥的一种典型配比是：铝酸钙水泥 100 g，聚乙烯醇/醋酸酯 7 g，水 11 g，甘油 0.7 g。MDF 水泥的制备过程有三大关键：即掺加水溶性聚合物、碾压式拌和和加压排气成形。掺加水溶性聚合物可同时减小水泥浆的屈服应力和颗粒间滑移的摩擦阻力，从而使水泥颗粒达到比较密集的堆积。碾压式拌和和排除气泡，最终可使水泥浆体达到非常密集的堆积。例如用普通方法拌和水泥浆时，固体粒子最大堆积度为 0.56，如掺加水溶性聚合物并使用碾压式拌和，堆积度可达 0.63，再排除气泡，则堆积度达 0.70。经过这样处理的拌和物硬化后不存在大于 15 μm 的孔，故称为 MDF 水泥。

2）MDF 水泥硬化体的组成和结构　MDF 水泥水化时的物理化学变化情况与普通水泥有很大区别。首先，由于水灰比很小，因此发生水化的水泥量是很少的，一般水化度不超过 20%。其次，聚合物在水泥水化过程中起着重要作用。最初聚合物链吸附在水泥颗粒上，随着水化的进行，水化产物逐渐沉积在其周围，将聚合物链包裹起来，或两者紧密掺杂在一起。水化过程中要消耗水分，由于 MDF 用水量很少，因此这点有限的水分随着水泥水化的进行逐渐消耗完毕。此时聚合物链就会脱水，从而对系统产生很强的收缩力，这个力将引起整体收缩（收缩值可达 30%线性收缩或 9%体积收缩），使材料的致密度大大提高，最后残留的孔隙率小于 1%，接近于烧结材料。

MDF 水泥硬化体中主要成分是均匀分布的未水化水泥颗粒。水泥颗粒外缘有一薄层水化产物，主要是水化硅酸钙 C-S-H 凝胶（波特兰水泥作基材），$Ca(OH)_2$ 以微晶态存在，厚度不超过 10 nm，脱水后的聚合物存在于水泥颗粒之间的界面上，其长链结构与水化物的网络结构紧密交织在一起，形成粒子间的强力结合和互穿网络结构。整个硬化体中几乎不存在孔隙。

3）MDF 水泥的性能　MDF 水泥和普通水泥主要性能的对比如表 10.2-29 所示。MDF 水泥抗压强度和抗折强度分别为普通水泥的 2.5 ~ 7 倍和 4 ~ 15 倍，而气体渗透率仅为普通水泥的 1/100，其综合性能已接近陶瓷等烧结材料。

表 10.2-29　MDF 水泥和普通水泥主要性能对比

主要性能	普通水泥	MDF 水泥
抗折强度/MPa	10	40 ~ 150
弹性模量/GPa	20	35 ~ 50
抗压强度/MPa	40	100 ~ 300
破坏能/$J \cdot m^{-1}$	20	40 ~ 200
电击穿/$kV \cdot mm^{-1}$	0.1	6 ~ 13
气体渗透率/$mol \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$	10 ~ 12	10 ~ 16

值得一提的是MDF水泥还具有其他优异的功能特性。研究证明MDF水泥是良好的低介电绝缘材料，因而是未来电子电路基板的颇具吸引力的候选材料。此外，在低温工程、声学工程、医学等领域也具有良好的潜在市场。

需要注意的是，一方面，MDF水泥尽管强度很高，仍为脆性材料，通过掺入增强材料可提高其韧性；另一方面，MDF水泥存在湿敏问题，即在潮湿条件下随着浆体对水分吸收的增加，水泥的强度随之衰减，通过聚合物改性或化学处理可望解决这一问题。

4）应用　MDF水泥由于所用水泥基材不同、水溶性聚合物种类和数量不同以及所掺填料或纤维的种类和数量不同，可以形成许多品种。但至今均未大量应用。近年来主要试验代替金属制管、柱、T 形梁、板等，这些型材的完整性能试验仍在进行之中。从MDF水泥的优越性能与性质以及潜在的广泛用途来看，有一点可以肯定，即至今仍被塑料、金属和陶瓷所垄断的某些常温应用领域，不久的将来可能要被 MDF水泥所替代。

3　膨胀水泥

膨胀水泥虽诞生于 20 世纪 30 年代中叶，但到 50 年代末期才开始小规模地生产和应用，60 年代后得到较大的发展。早期美国和日本进行了大量的研究开发工作，效果不错；前苏联进行了较多的研究工作。我国的研究工作开始较早，并于 70 年代起得到了较大范围的应用。

自 80 年代中后期至今，以 UEA 为主导的砼膨胀剂异军突起，并在砼结构自防水工程中得到了普遍应用。由于膨胀剂隶属于外加剂范畴，这里不作讨论。

在砼中采用膨胀水泥，可制备膨胀砼。它分为补偿收缩砼和自应力砼两种。

膨胀砼在水化硬化过程中生成膨胀性物质，在砼中起到填充、堵塞和切断毛细孔的作用，致使砼的总孔隙率降低，毛细孔径变小，提高了砼的密实性和抗掺性；另一方面由于膨胀水化物的体积增大，由其产生的膨胀能转化为张拉钢筋的机械能，在砼中建立了预压应力，使处于干燥状态下砼的收缩率比普通砼减少了 1/3 ~ 1/2，从而改善了砼的应力状态，提高了砼的抗裂能力。

膨胀砼除了上述两种主要功能外，由于所用膨胀水泥的品种、性能以及集料与用法等的改变，还能显示出超过普通砼的优点（如抗渗性优越、快硬早强、抗硫酸盐性好等），适于在地下、防水、储罐、路面、屋面、楼板、墙板、管道、接缝、大跨与高层建筑以至水利工程、海水工程、抢修工程中推广使用。

3.1　硅酸盐体系膨胀水泥

3.1.1　膨胀硅酸盐水泥

膨胀硅酸盐水泥是由一定比例的硅酸盐水泥熟料、矾土水泥熟料和天然二水石膏共同粉磨而成的一种膨胀性胶凝材料。我国生产的膨胀硅酸盐水泥，其大致配比为：硅酸盐水

泥熟料72%～78%；矾土水泥熟料14%～18%；天然二水石膏7%～10%。

(1) 膨胀硅酸盐水泥的配制生产工艺

生产膨胀硅酸盐水泥时，一般采用混合粉磨工艺，先将各种原料分别经颚式破碎机中碎，按一定的比例加入水泥管磨中共同粉磨而成。膨胀硅酸盐水泥的比表面积大于420 m^2/kg。

(2) 膨胀硅酸盐水泥的膨胀机理

膨胀硅酸盐水泥水化硬化时，其中的矾土水泥熟料和石膏遇水化合，生成钙矾石。水化过程中生成的晶形较大的钙矾石分布填充在原来充水的空间，晶形较小的AFt则以原始固相为依托，彼此交叉搭接，因而具有显著的膨胀能力。需要说明的是，试体在塑性状态时产生的钙矾石不能产生体积膨胀，只有在水泥凝固、体积固定后生成的钙矾石才能起到填补空隙和产生体积膨胀的作用。

(3) 膨胀硅酸盐水泥及其砼的特性

1) 与同一种熟料制成的硅酸盐水泥相比，膨胀硅酸盐水泥的凝结时间较短。

2) 在比表面积接近的情况下，膨胀硅酸盐水泥的强度比硅酸盐水泥降低将近一个标号，而3 d或7 d抗拉强度要降低1～2个标号。

3) 膨胀硅酸盐水泥水中养护净浆线膨胀，1 d大于0.3%，3 d之内基本上达到稳定，水泥的膨胀率一般在0.3%～1.0%之间波动，长期稳定性良好。

4) 膨胀硅酸盐水泥砼的抗渗性能较好。

5) 膨胀硅酸盐水泥砼的抗冻性较差，但比铝酸盐膨胀水泥砼的抗冻性要好。

6) 新老砼的黏结力提高。

3.1.2 明矾石膨胀水泥

明矾石膨胀水泥是以适当比例的硅酸盐水泥熟料、天然明矾石、石膏和粒化高炉矿渣（或粉煤灰）共同粉磨而成的一种膨胀性胶凝材料。水泥中三氧化硫含量不得超过8.0%，比表面积不得低于400 m^2/kg。强度指标见表10.2-30。

明矾石膨胀水泥的大致配比为：硅酸盐水泥熟料50%～63%，明矾石12%～15%，硬石膏9%～11%，粉煤灰或矿渣15%～20%。

(1) 明矾石膨胀水泥的主要性能

1) 凝结时间　初凝不小于45 min，一般在80～210 min之间，终凝不迟于6 h。

2) 限制膨胀率　3 d≥0.015%，28 d≤1.10%。

3) 水化热　3 d为188～209 kJ/kg，7 d为243～251 kJ/kg。

4) 不透水性　三天不透水性应合格。

5) 耐蚀性　抗硫酸盐性能好，但抗碳酸盐性能较差。

表10.2-30　各强度等级水泥的龄期强度　MPa

强度	抗压强度			抗折强度		
等级	3 d	7 d	28 d	3 d	7 d	28 d
32.5	13.0	21.0	32.5	3.0	4.0	6.0
42.5	17.0	27.0	42.5	3.5	5.0	7.5
52.5	23.0	33.0	52.5	4.0	5.5	8.5

(2) 明矾石膨胀水泥的水化机理

明矾石膨胀水泥与水进行水化反应时，浆体中的硅酸盐矿物C_3S反应很快，28 d已基本水化为C-S-H凝胶，同时析出$Ca(OH)_2$；浆体中的铝酸盐矿物C_3A则与$Ca(OH)_2$、$CaSO_4$反应形成AFt，经水化7 d后C_3A已基本水化完毕；而明矾石则水化较慢，经28 d水化，明矾石的特征峰仍存在，水化3年时尚有痕迹量。钙矾石在7d前形成较快，7d后就减慢，14 d趋于稳定，后期形成的钙矾石比较缓慢，量也不多。同时又有C-S-H凝胶对水泥石结构起着胶凝的塑性衬垫作用，从而缓冲和分散钙矾石产生的膨胀应力，使得水泥石的膨胀和强度能同步协调发展，因此即使有较小的膨胀，也不会导致水泥石强度的降低。

(3) 明矾石膨胀水泥及砼的特性

1) 膨胀性能　明矾石膨胀水泥砼一般在14～28 d膨胀稳定，在限制条件下1:2砂浆自应力为2～3 MPa。水泥用量350 kg/m^3，配筋率为0.2%～1.6%的钢筋砼自应力一般为0.2～1.0 MPa。明矾石膨胀砼的抗裂性能优于硅酸盐水泥混凝土。

2) 抗渗性能　明矾石膨胀水泥砼的抗渗标号大于S_{20}。

3) 强度性能　明矾石膨胀水泥砼的强度性能与普通砼相似，但其特点是后期强度较大。明矾石膨胀水泥砼的约束（强度即带末养护）比自由状态下强度约高10%。

4) 耐蚀性　明矾石膨胀水泥的抗硫酸盐性能优越，但抗碳酸盐性能较差。

3.2 铝酸盐、硫铝酸盐体系膨胀水泥

3.2.1 铝酸盐膨胀水泥

铝酸盐膨胀水泥（石膏矾土膨胀水泥）是由一定比例的高铝水泥熟料、天然二水石膏和助磨剂共同粉磨而成的一种膨胀黏性胶凝材料。

(1) 水泥的配制生产工艺和技术参数

1) 生产流程　把高铝水泥熟料、二水石膏和滑石分别破碎入仓，通过喂料机按比例入磨，提升入水泥库，包装成品。

2) 工艺参数

高铝水泥熟料：70%～73%

二水石膏：27%～30%

助磨剂：1.5%～2.0%

水泥比表面积＞450 m^2/kg

SO_3：11%～13%

(2) 水泥的物理性能

1) 凝结时间　初凝大于20 min，终凝不迟于4 h。

2) 1:3胶砂试体硬练强度要求见表10.2-31。

表10.2-31　铝酸盐膨胀水泥的强度要求

标号	抗压强度/MPa			抗拉强度/MPa		
	1 d	3 d	28 d	1 d	3 d	28 d
400	20.0	30.0	40.0	1.6	1.8	2.0
500	30.0	40.0	50.0	2.0	2.2	2.4

3) 净浆线膨胀率　1 d≥0.15%，28 d≥0.3%，但28 d≤1.0%。

4) 不透水性　净浆试体水中养护1 d后，在10个标准大气压力下完全不透水。

(3) 铝酸盐膨胀水泥的水化机理

拌水后，铝酸盐膨胀水泥中的CA、CA_2等铝酸盐矿物与石膏反应生成钙矾石和$Al(OH)_3$（铝胶）。反应过程中生成的钙矾石分布较为均匀，结晶压力不易过分集中；而生成物铝胶，不但有效地增进了浆体的密实性，而且在钙矾石生长、膨胀过程中，起着极为重要的塑性衬垫作用，使浆体在不断提高强度的情况下，具有较大的变形能力。因此可认为钙矾石和铝胶共同构成了强度因素和膨胀因素。

(4) 铝酸盐膨胀水泥的特性

1) 强度性能 该水泥砂浆和砼在常温下硬化，早期强度较高，其 1 d 强度为 28 d 的 50%，3 d 为 70%，7 d 为 80% ~ 90%，铝酸盐膨胀水泥砼的早期强度增进率比同标号硅酸盐水泥砼大 25% ~ 35%。

铝酸盐膨胀水泥在低温下硬化较慢，但是在 5 ~ 10℃下硬化时，只对 3 d 前的强度稍有影响，后期强度则与常温强度基本相同。

该类水泥砼在 60 ~ 90℃的蒸养时，其 1 d 强度高于常温强度，但 28 d 强度低于常温强度，因此蒸养温度不宜高于 60℃。

2) 抗渗性 该水泥砂浆经 3 d 养护，抗渗标号大于 S_{10}，$C = 350 \sim 400\ kg/m^3$ 的砼，抗渗标号大于 S_{30}。它具有很高的抗渗能力，最适于地下和水中的防水工程。

3) 抗冻性 比普通砼差。

4) 黏结力 与普通砼相当。但当限制膨胀时，铝酸盐膨胀水泥砼与钢筋的黏结力会得到较大提高。

5) 耐蚀性 铝酸盐膨胀水泥的抗硫酸性能是良好的，但不宜用于与碱介质接触的工程中。

6) 水化热 铝酸盐膨胀水泥的水化热较高，3 d 为 250 kJ/kg，7 d 为 272 kJ/kg。不宜用于大体积砼工程，但对冬季施工有好处。

3.2.2 膨胀硫铝酸盐水泥

膨胀硫铝酸盐水泥是以适当比例的硫铝酸盐水泥熟料和石膏共同粉磨而成。膨胀硫铝酸盐水泥的大致比例如下：硫铝酸盐水泥熟料 75% ~ 85%，石膏 15% ~ 25%。膨胀硫铝酸盐水泥中不允许出现游离氧化钙，比表面积控制在 400 m^2/kg 以上，初凝不得早于 30 min，终凝不得迟于 3 h，以水泥自由膨胀率值划分为微膨胀硫铝酸盐水泥和膨胀硫铝酸盐水泥，两类膨胀硫铝酸盐水泥 28 d 抗压强度只有 525 一个标号，各龄期强度不得低于表 10.2-32 的数值。微膨胀硫铝酸盐水泥净浆试体 1 d 自由膨胀率不得小于 0.05%，28 d 不得大于 0.5%；膨胀硫铝酸盐水泥净浆试体 1 d 自由膨胀率不得小于 0.10%，28 d 不得大于 1.00%。

表 10.2-32 膨胀硫铝酸盐水泥的强度值

分类	抗压强度/MPa			抗折强度/MPa		
	1 d	3 d	28 d	1 d	3 d	28 d
微膨胀水泥	31.4	41.2	51.5	4.9	5.9	6.9
膨胀水泥	27.5	39.2	51.5	4.4	5.4	6.4

(1) 硫铝酸盐膨胀水泥的水化机理

硫铝酸盐水泥熟料的主要矿物为$C_4A_3\bar{S}$、$\beta-C_2S$。在水泥硬化过程中，C_4A_3 和二水石膏、$Ca(OH)_2$ 迅速反应生成钙矾石。由于溶液中的$Ca(OH)_2$ 是 $\beta-C_2S$ 水化的产物，而β-C_2S水化较慢，放出$Ca(OH)_2$ 的速率远低于 $C_4A_3\bar{S}$ 形成钙矾石所消耗的$Ca(OH)_2$ 量，因此钙矾石是在CaO低于饱和浓度条件下形成的，与CaO饱和条件下形成的钙矾石相比，钙矾石的膨胀较小，加上在形成钙矾石的同时，还形成了起强度作用的氢氧化铝凝胶，硬化水泥浆体中强度和膨胀两个因素配合较好，因此硫铝酸盐膨胀水泥具有较好的膨胀特性和较高的强度。

(2) 硫铝酸盐膨胀水泥及其制品的特性

① 膨胀硫铝酸盐水泥试体，在水中养护，净浆膨胀率为 0.5% ~ 1.0%，最终不大于 1.0%；自应力值 1.5% ~ 3.0 MPa；

② 硫铝酸盐膨胀水泥较快硬硫铝酸盐水泥的早强 (12 h ~ 1 d) 略低，后期强度相似。

③ 抗渗性和耐腐蚀性能高，抗渗标号可达 S_{40}。

④ 在干空气下（或自然条件下）自应力值保留率较高，一般可达 50%。

3.2.3 膨胀铁铝酸盐水泥

铁铝酸盐膨胀水泥是由一定比例的早强铁铝酸盐水泥熟料和石膏混合粉磨而制成的一种膨胀性胶凝材料。该水泥的配比大致如下：早强铁铝酸盐水泥熟料 75% ~ 85%，二水石膏 15% ~ 25%。膨胀铁铝酸盐水泥的品质指标与膨胀硫铝酸盐水泥的基本相同，各龄期强度不得低于表 10.2-33 的数值。

表 10.2-33 膨胀铁铝酸盐水泥的强度值

分类	抗压强度/MPa			抗折强度/MPa		
	1 d	3 d	28 d	1 d	3 d	28 d
微膨胀水泥	31.5	41.0	52.5	4.9	5.9	6.9
膨胀水泥	27.5	39.0	52.5	4.4	5.4	6.4

(1) 铁铝酸盐膨胀水泥的水化机理

铁铝酸盐水泥熟料的主要矿物为$C_4A_3\bar{S}$、C_4AF、$\beta-C_2S$，且前两者之和大于 70%，因而其主要产物为钙矾石（AFt）、水化铁铝酸钙$Al(OH)_3$ 、$Fe(OH)_3$ 与C-S-H凝胶，同时还存在一定数量的$Ca(OH)_2$ 晶体。

在水化硬化过程中，$C_4A_3\bar{S}$、C_4AF 和二水石膏、Ca $(OH)_2$ 迅速反应生成钙矾石、水化铁铝酸钙。同时析出相当数量的$Al(OH)_3$ 、$Fe(OH)_3$，不但有效地增进了浆体密实性，而且在钙矾石生长、膨胀过程中，起着极为重要的塑性衬垫作用，使浆体在不断提高强度的情况下，具有较大的变形能力。又由于钙矾石、水化铁铝酸钙析晶时的过饱和度较小，生成的钙矾石、水化铁铝酸钙分布较为均匀，结晶压力不易过分集中，对浆体结构的破坏性就相对较小。因此，可以认为钙矾石、水化铁铝酸钙和$Al(OH)_3$ 、$Fe(OH)_3$ 共同构成了强度因素和膨胀因素，并且使强度和膨胀得到了协调的发展。

(2) 铁铝酸盐膨胀水泥及其制品的主要特性

1) 净浆试体在水中养护的膨胀率，1 d 不小于 0.1%；28 d 不大于 1.0%。

2) 具有较高的早期强度和后期强度，铁铝酸盐膨胀水泥的强度与早强水泥相当。

3) 自应力较高，自由膨胀较小，稳定期较短。

4) 抗腐蚀性较好，尤其是对抗Na_2SO_4、$MgCl_2$ 复合介质及各种铵盐的腐蚀更佳。

5) 抗渗性好，1.96 ~ 2.94 MPa水压下不渗漏。

6) 抗冻性好，并具有负温下施工的特性。

7) 具有良好的耐磨与抗海水冲刷的特性，表面不起砂。

8) 对钢筋无锈蚀。

4 自应力水泥

自应力砼是采用自应力水泥或在普通水泥中掺加较大量的膨胀剂而制备的砼。它是一种膨胀性能较高的膨胀砼，在配筋的有效限制下产生预压应力（自应力），其大小和分布能够抵消给定外荷引起的应力的全部或大部分足以满足结构物安全承载的要求。

作为自应力水泥的基本条件应包括以下几点：

1) 应有一个宜于控制的较宽的膨胀量范围；

2) 一种适宜的膨胀速度；

3) 一个最低限度的强度值，常温水养护前强度不应低于 10M Pa，常温水养护7 d后的强度不应低于 15 MPa；

4) 应有一个低限度的自应力值；

5) 长期接触水分，后期稳定性好，在允许的膨胀期内，

膨胀组分应基本耗尽，膨胀基本完成，在使用过程中增加的膨胀量不得超过0.15%（砂浆或砼）和0.3%（纯水泥浆）。

4.1　硅酸盐体系自应力水泥

4.1.1　自应力硅酸盐水泥

自应力硅酸盐水泥是由二水石膏、矾土水泥和硅酸盐水泥配制成的一种水硬性的膨胀性胶凝材料，属于硅酸盐膨胀水泥系列的强膨胀性水泥。自应力硅酸盐水泥的比表面积为380~450 m^2/kg，SO_3 含量随着自应力水泥用途的不同而在5.5%~8.0%间波动。

（1）水泥的配制生产工艺

生产自应力硅酸盐水泥一般采用混合粉磨、分开粉磨、两次粉磨和现场拌和等几种配制工艺生产。两次粉磨工艺是将三种物料分别粉磨，最后经计量后在磨机中混合细磨至规定细度，即得自应力硅酸盐水泥。两次粉磨工艺可以获得质量均匀、膨胀性能可按需调节的自应力硅酸盐水泥。我国用于生产自应力管的自应力硅酸盐水泥，全部以两次粉磨工艺生产。

（2）自应力硅酸盐水泥的膨胀机理

自应力硅酸盐水泥膨胀的根本原因，在于水泥水化过程中生成钙矾石，它在水泥石结构形成初期，起着凝结的作用；在水泥石具有一定强度、并有一定变形能力的情况下，形成的钙矾石才具有膨胀、致密和产生自应力的作用；当水泥石结构已失去变形能力或形成的钙矾石所产生的膨胀力超过当时水泥石的变形能力时，就表现为水泥石强度下降，以致最后使水泥石结构破坏，在自应力硅酸盐水泥石中形成的细长针状的钙矾石具有很大的膨胀力，是自应力硅酸盐水泥膨胀的根本原因，而膨胀和自应力的数值则取决于钙矾石形成的速率、数量、形貌以及相应发展着的水泥石结构和强度。为了制得自应力值高，并在一定时间后稳定的自应力硅酸盐水泥，应使钙矾石在水泥石的结构形成阶段和具有一定的强度下形成，而且在一定的时间内使膨胀组分基本消耗完。

（3）自应力硅酸盐水泥及其砼性能

1）凝结时间　初凝不得早于30 min，终凝不得迟于390 min。

2）28 d自由膨胀率不得大于3%。

3）每一能级自应力的值应符合表10.2-34的要求。

表10.2-34

能级	S_1	S_2	S_3	S_4
自应力/MPa	$1.0\leqslant S_1<2.0$	$2.0\leqslant S_2<3.0$	$3.0\leqslant S_3<4.0$	$4.0\leqslant S_4<5$

4）膨胀稳定期不得迟于28 d。

5）抗压强度、脱模强度为12 MPa±3 MPa，28 d强度不得低于10 MPa。

6）水中长期养护的稳定性　自应力硅酸盐水泥膨胀基本稳定后，在水中养护，尚能增加一些膨胀，增加的膨胀率，自应力水泥泥浆不超过0.3%，1:1的自应力水泥砂浆不超过0.15%。

7）干缩性能　在干空气中的自应力硅酸盐水泥会发生干缩。其干缩率，若是1:1水泥砂浆约为0.14%~0.16%，若是1:0.8:1.2的砼约为0.03%~0.06%。

8）膨胀—干缩—膨胀的可靠性　水中养护，自应力硅酸盐水泥发生膨胀，置于干空气中就会干缩，如重新浸水，又会剧烈吸水而重新膨胀，恢复干缩失去的膨胀和自应力值。

9）抗冻性　自由膨胀的1:1水泥砂浆，经150次冻融循环，其膨胀行为与常温水中养护时相同，强度在冻融过程中不断提高。

10）堵塞与接缝性能良好。

11）对钢筋的保护作用良好。

12）裂缝闭合和愈合性能　自应力硅酸盐水泥砼试件产生新的小裂缝后，继续入水养护，裂缝自行闭合和愈合。裂缝愈合处的抗拉强度甚至会超过未发生裂缝的强度。

4.1.2　明矾石自应力水泥

明矾石自应力水泥是用一定比例的硅酸盐水泥熟料、天然明矾石、硬石膏和矿渣共同粉磨而制成的。

（1）明矾石自应力水泥的水化机理

在明矾石自应力水泥中加入水，首先是熟料中的铝酸盐矿物在高浓度CaO和石膏的作用下，原地水化形成钙矾石，多呈放射状和针状。虽然也是通过溶液形成钙矾石，但受Ca $(OH)_2$ 离子的抑制作用，铝酸盐离子的移动受到限制。因此在固相铝酸盐周围形成一定的浓度梯度，并与 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 作用，形成了以铝酸盐为依托的钙矾石晶体。通过此种方式形成的钙矾石晶体的膨胀效应较大，因而不仅自身膨胀，还会驱动水泥石的膨胀，因此容易造成孔隙。

明矾石水化时，必须有石灰和石膏的激发、溶解、扩散再形成钙矾石。其形成速率较慢，扩散距离较远，往往在阻力较小的孔隙处形成单个分布的柱状钙矾石，主要用途是填塞孔洞，产生的膨胀效应较小。

而熟料中铝酸盐水化时形成的钙矾石形成较早，起强度骨架作用。由明矾石水化形成的钙矾石形成较慢。两种钙矾石相互穿插，相辅相成。

由于钙矾石的形成需要大量的 $Ca(OH)_2$，因而也促进了硅酸盐矿物的水化，使得强度不断增长，强度与膨胀得到了比较协调的发展。

（2）明矾石自应力水泥及其制品的性能

1）明矾石自应力水泥1:2砂浆28 d自应力值为2.94~3.92 MPa，自由膨胀率小于1.0%，强度为49.0~58.8 MPa。用其制造的 ϕ300~600 mm口径的压力管检验力为0.78~1.47 MPa，可以在输水压力低于0.59 MPa的工作条件下使用。

2）明矾石自应力水泥1:2砂浆的自由膨胀率与限制膨胀率的比值 $\varepsilon_1/\varepsilon_2$ 为1~4.5，而自应力硅酸盐水泥1:2砂浆的 $\varepsilon_1/\varepsilon_2$ 为5~20。这说明明矾石自应力水泥制成的压力管可避免由于局部膨胀过大而造成的保护层脱落。

3）明矾石自应力水泥的稳定期较长，一般在3~6个月稳定，个别达1年之久，但其强度仍继续发展，自由膨胀率不大，大部分压力管使用2~3年仍不裂不渗。

4）明矾石自应力水泥制品大气稳定性好，对钢筋也无锈蚀作用。

4.2　铝酸盐、硫铝酸盐体系自应力水泥

4.2.1　自应力铝酸盐水泥

自应力铝酸盐水泥是由高铝水泥熟料和二水石膏经粉磨而成的大膨胀率胶凝材料。目前主要用途是制造口径较大、工作压力较高的压力管，自应力铝酸盐水泥的技术指标见表10.2-35、表10.2-36。

（1）水泥的配制生产工艺

目前自应力铝酸盐水泥的生产采用混合粉磨工艺，也可以采用分别粉磨工艺，但要注意石膏单独粉磨时易糊磨的问题。

表 10.2-35　自应力铝酸盐水泥的技术指标（Ⅰ）

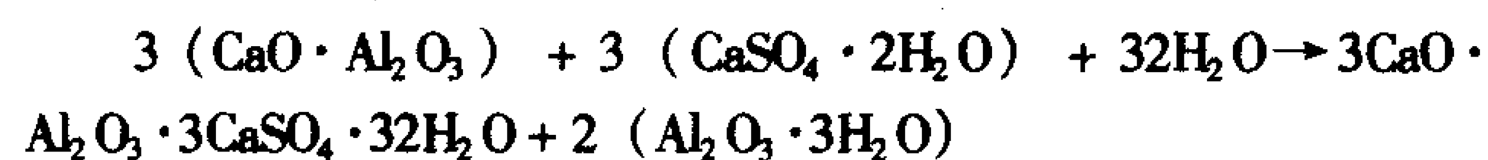
项　　目			指　　标
水泥中三氧化硫/%		≤	17.5
细度(80 μm 筛筛余)/%		≤	10
凝结时间/h	初凝	≥	0.5
	终凝	≤	4

表 10.2-36　自应力铝酸盐水泥的技术指标（Ⅱ）

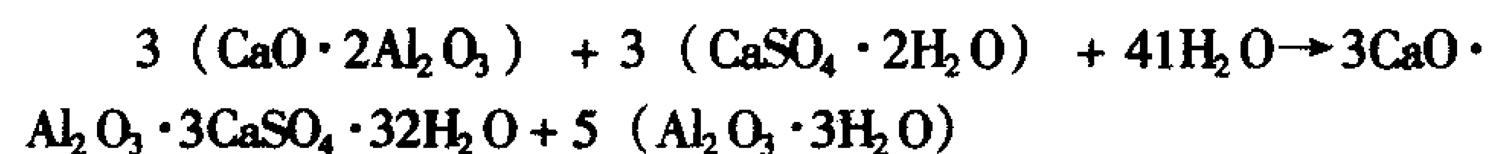
			7 d	28 d
自由膨胀率/%		≤	1.0	2.0
抗压强度/MPa		≤	28.0	34.0
自应力值/MPa	不小于	3.0 级	2.0	3.0
		4.5 级	2.8	4.5
		6.0 级	3.8	6.0

（2）水泥的水化硬化

自应力铝酸盐水泥主要矿物为铝酸一钙（CA）、二铝酸一钙（CA_2）、钙铝黄长石（C_2AS）和二水石膏。前两种矿物有较好的水硬性，C_2AS 水硬性较差。水泥加水后，CA、CA_2 和石膏反应生成钙矾石和氢氧化铝凝胶。



$$3(CaO\cdot Al_2O_3)+3(CaSO_4\cdot 2H_2O)+32H_2O\rightarrow 3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 3CaSO_4\cdot 32H_2O+2(Al_2O_3\cdot 3H_2O)$$



$$3(CaO\cdot 2Al_2O_3)+3(CaSO_4\cdot 2H_2O)+41H_2O\rightarrow 3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 3CaSO_4\cdot 32H_2O+5(Al_2O_3\cdot 3H_2O)$$

钙矾石和氢氧化铝凝胶是在同一反应中形成的，有钙矾石形成必有铝胶同时形成。钙矾石在水化硬化初期起骨架作用，在具有一定的强度之后，通过孔壁或者骨架接点产生膨胀作用。氢氧化铝凝胶起填孔、胶结断裂接点和对膨胀起衬垫作用。在水泥液相 CaO 浓度不饱和条件下，钙矾石和氢氧化铝凝胶互相密切配合，使强度和膨胀协调发展，水泥石越来越紧密，水很难透入，未水化矿物进一步水化比较困难，这是自应力铝酸盐水泥膨胀稳定的原因。

（3）自应力铝酸盐水泥及砼的主要特性

1）膨胀率　1:2 软练标准砂的自由膨胀率 7 d 不大于 1.0%，28 d 不大于 2.0%。

2）自应力值

1:1 砂浆　　8.0 MPa

1:2 砂浆或砼　　5.0 MPa

1:3 砂浆或砼　　3.6 MPa

3）抗渗性　自应力铝酸盐水泥 1:1 砂浆（硬练标准砂）ϕ50 mm × 30 mm 的抗渗试件在 4.9 MPa 水压下恒压 2 h 不透水。

4）干缩性能　自应力铝酸盐水泥石结构致密，在空气中失水较硅酸盐水泥和自应力硅酸盐水泥来得慢，因此干缩值较小。

5）抗硫酸盐性　自应力铝酸盐水泥不受 0.5% 的 Na_2SO_4 溶液的侵蚀，但在 3% 的 Na_2SO_4 溶液中，经 6 个月浸泡的自由膨胀试件胀裂。

6）保护钢筋免受锈蚀的能力　自应力铝酸盐水泥砼的水泥石结构非常致密，有效地阻止了导致锈蚀的 O_2、CO_2 和 H_2O 的渗透，因此其保护钢筋免受锈蚀的能力非常强。

7）自愈性能　自应力铝酸盐水泥压力管有很好的治愈性能。蒸养后出现的凝缩、风干裂缝、水压检验和运输过程中产生的裂缝，以及存放过程中产生的干缩裂缝，都可以通过水养消除。

4.2.2　自应力硫铝酸盐水泥

在膨胀硫铝酸盐水泥的基础上，进一步提高二水石膏掺量，即可制成自应力硫铝酸盐水泥。该水泥的大致配比为：硫铝酸盐水泥熟料 50%～75%，石膏 25%～50%。自应力硫铝酸盐水泥的比表面积不小于 370 m^2/kg，初凝不早于 40 min，终凝不迟于 4 h，自由膨胀率 7 d 不大于 1.30%，28 d 不大于 1.75%，抗压强度 7 d 不小于 32.5 MPa，28 d 不小于 42.5 MPa，各级别各龄期自应力值应符合表 10.2-37 的要求。

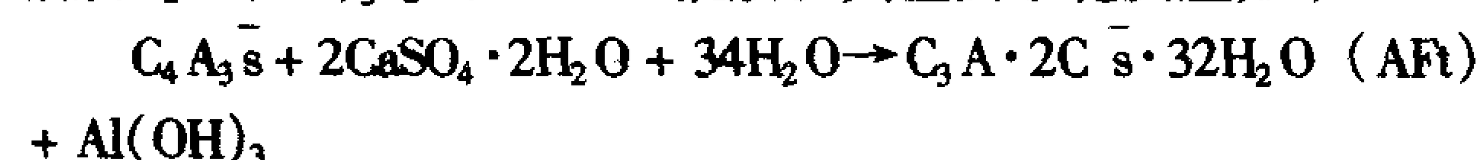
表 10.2-37　自应力硫铝酸盐水泥的自应力值

MPa

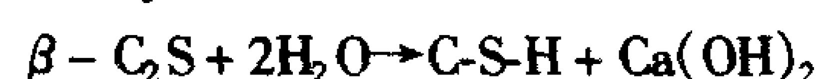
级别	7 d≥	28 d ≥	28 d ≤
30	2.3	3.0	4.0
40	3.1	4.0	5.0
50	3.7	5.0	6.0

（1）自应力硫铝酸盐水泥水化机理

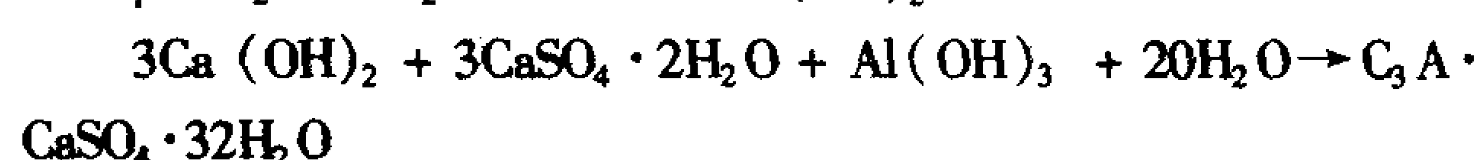
自应力硫铝酸盐水泥的主要水化产物为钙矾石（AFt）、铝胶［$Al(OH)_3$］和 C-S-H 凝胶。其主要水化反应如下：



$$C_4A_3\bar{S}+2CaSO_4\cdot 2H_2O+34H_2O\rightarrow C_3A\cdot 2C\bar{S}\cdot 32H_2O\ (AFt)+Al(OH)_3$$



$$\beta-C_2S+2H_2O\rightarrow C\text{-}S\text{-}H+Ca(OH)_2$$



$$3Ca(OH)_2+3CaSO_4\cdot 2H_2O+Al(OH)_3+20H_2O\rightarrow C_3A\cdot CaSO_4\cdot 32H_2O$$

试验表明，$C_4A_3\bar{S}$ 水化时，在有石膏存在情况下，钙矾石的形成大大加快，而且产生的钙矾石呈细长晶体。这种针状晶体相互交叉，有较大的接触面，起到很好的强度骨架作用。在同一反应过程中生成的 $Al(OH)_3$ 胶凝相填充在相互交叉的钙矾石晶体之间，对强度起到了十分重要的作用。同时 β-C_2S 水化生成 C-S-H。

由于 $Al(OH)_3$ 和 C-S-H 凝胶的存在，当硬化水泥浆体具有一定的强度后，此时形成的钙矾石不仅起到填充和密实结构的作用，并且起到膨胀作用。水泥浆体中 1～7 d 钙矾石形成得比较多，对硬化水泥浆体孔壁产生压力，使硬化水泥浆体外观体积膨胀。说明钙矾石在不同的水化龄期起着不同的作用，也说明钙矾石只有在硬化水泥浆体具有一定的结构强度时才能产生膨胀，并且其膨胀作用是随着结构强度的发展而发展的。

（2）自应力硫铝酸盐水泥及制品的主要特性

① 自由膨胀较小（28 d 1:2 砂浆自由膨胀 < 2%），自应力值较高（28 d 自应力可达 5～6 MPa）。

② 自应力硫铝酸盐水泥具有稳定期较短的特点。

③ 自应力硫铝酸盐水泥制品由于其硬化水泥浆体结构比较致密，因而其抗渗性和气密性较好。

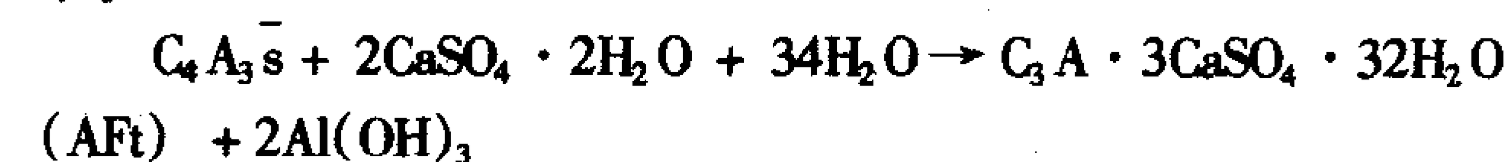
④ 耐化学侵蚀性能优越。

4.2.3　自应力铁铝酸盐水泥

自应力铁铝酸盐水泥的品质指标与自应力硫铝酸盐水泥的相同。

（1）自应力铁铝酸盐水泥的水化机理

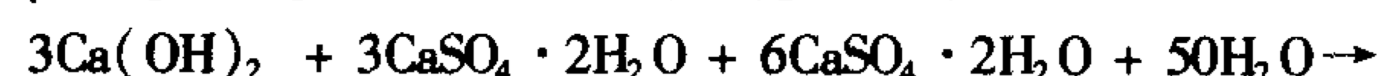
自应力铁铝酸盐水泥的主要矿物组成为 $C_4A_3\bar{S}$，C_4AF 与 β-C_2S 铁铝酸盐自应力水泥的水化反应可用下列反应式表示。



$$C_4A_3\bar{S}+2CaSO_4\cdot 2H_2O+34H_2O\rightarrow C_3A\cdot 3CaSO_4\cdot 32H_2O\ (AFt)+2Al(OH)_3$$



$$\beta-C_2S+H_2O\rightarrow C\text{-}S\text{-}H+Ca(OH)_2$$



$$3Ca(OH)_2+3CaSO_4\cdot 2H_2O+6CaSO_4\cdot 2H_2O+50H_2O\rightarrow$$

$2C_4AF \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$

在水化初期水泥还处于塑性状态，$C_4A_3\bar{S}$、C_4AF 可以比较充裕地通过溶解、扩散和析晶的过程来完成水化。这时形成的钙矾石、水化铁铝酸钙对发展着的硬化水泥浆体结构首先起到凝结作用，然后组成骨架和同时形成的 $Al(OH)_3$、$Fe(OH)_3$ 以及 C-S-H 凝胶填充着硬化水泥浆体孔隙，使硬化水泥浆体致密，具有一定的结构强度。在硬化水泥浆体具有一定的结构强度后，此时形成的钙矾石、水化铁铝酸钙开始产生膨胀，同时均匀分布的 $Al(OH)_3$、$Fe(OH)_3$ 和 C-S-H 凝胶一起对不断发展着的硬化水泥浆体结构起着极为重要的凝胶作用。这就保证了硬化水泥浆体在不断发展结构强度下具有较大的变形能力，从而使硬化水泥浆体的膨胀和强度可以得到比较好的协调。

（2）自应力铁铝酸盐水泥及制品的主要特性

1）强度高，28 d 强度可达 49.0 ~ 68.6 MPa。

2）自应力值可达 3.9 ~ 5.9 MPa，自由膨胀 < 1.5%。

3）稳定期较短，一般在 7 ~ 14 d 内就可稳定。

4）对钢筋不锈蚀，其制品表面不起砂。

5）耐腐蚀性良好。

6）抗渗性好。

7）具有优越的抗冻性。

8）耐磨性能高。

5 水工水泥

水工水泥是指专门用于大坝工程、海工工程及常年与侵蚀介质，尤指与硫酸盐介质接触的地下或水下工程等的水泥。按照其作用特点水工水泥可分为两类：一是低水化热水泥，包括中热硅酸盐水泥、低热硅酸盐水泥、低热矿渣硅酸盐水泥、低热粉煤灰硅酸盐水泥、低热微膨胀水泥及以硅酸二钙为主导矿物的高性能低热硅酸盐水泥；二是抗硫酸盐侵蚀性能较强的水泥，即抗硫酸盐水泥。前者主要用于大体积混凝土工程，如大坝、高层建筑底层楼板等；后者主要用于长期与硫酸盐溶液接触的混凝土工程，如铁路隧道、海港码头、地下人防等工程。表 10.2-38 为根据我国现行水工水泥标准列出的主要技术要求。

表 10.2-38 我国水工水泥标准中的主要技术要求

水泥类别	等级	凝结/min		抗压强度和抗折强度/MPa			熟料矿物限量/%	水化热/kJ·kg⁻¹	
		初凝	终凝	3 d	7 d	28 d		3 d	7 d
中热硅酸盐水泥	42.5	≥60	≤720	12.0/3.0	22.0/4.5	42.5/6.5	C_3S≤55；C_3A≤6；f-CaO ≤1.0	251	293
低热硅酸盐水泥	42.5	≥60	≤720	—	13.0/3.5	42.5/6.5	C_2S≥40%	230	260
低热矿渣硅酸盐水泥	32.5	≥60	≤720	-	12.0/3.0	32.5/5.5	C_3A ≤8；f-CaO ≤1.2	197	230
低热粉煤灰硅酸盐水泥	325	≥60	≤720	—	13.7	32.5	C_3A ≤8；f-CaO ≤1.2	197	230
	425			—	18.6	42.5			
低热微膨胀水泥	325	≥45	≤720	—	17.0/4.5	32.5/6.5	f-CaO ≤3.0	170	190
	425			—	26.0/6.0	42.5/8.0		185	205
抗硫酸盐硅酸盐水泥	425	≥45	≤600	16.0/3.5	—	42.5/6.5	中抗：C_3S<55.0；C_3A<5.0 高抗：C_3S<50.0；C_3A<3.0	—	—
	525								

从技术性能看，水工水泥的 3 d 和 7 d 水化热明显低于同标号的通用硅酸盐水泥，早期强度相应地降低。这完全是适应水工大体积混凝土的特点而特制的。众所周知，对于水坝等大体积混凝土而言，由于其内部处于绝热状态，水泥水化放出的热量在混凝土内部积蓄，致使坝体内部温度升高，一般可达 20 ~ 25℃或更高，致使混凝土内外温差加大而产生拉应力，造成混凝土开裂，从而直接影响到工程质量和大坝的安全。为此，水工施工在采用合理施工工艺和温控措施的同时，强调使用水化热低的水工水泥。以下是我国几个品种的水工水泥的简介。

5.1 中热硅酸盐水泥

凡以适当成分的硅酸盐水泥熟料加入适量的石膏，经磨细制成的具有中等水化热的水硬性胶凝材料，称为中热硅酸盐水泥，简称中热水泥。强度等级为 42.5。中热水泥在水工水泥中的比例约为 30%，是我国目前用量最大的特种水泥之一，目前是三峡工程水工混凝土的主要胶凝材料。

1）生产工艺　中热水泥的生产工艺与硅酸盐水泥基本相同。二者的主要区别在于根据水工的特点，中热水泥熟料的某些成分和矿物组成有其特殊的要求。按国家标准规定，对 C_3S、C_3A、f-CaO、MgO 等都有具体要求。表 10.2-39 所示为我国及美国国家标准对中热水泥熟料成分和矿物组成的要求以及我国实际生产控制的一般范围。

合理控制水泥细度也是生产中热水泥的关键之一。一般在保证足够强度和水化热符合标准的情况下，水泥比表面积控制在 280 ~ 350 m^2/kg。

2）水泥性能　水化热低是中热水泥的主要特征之一。一般其放热高峰发生在水化 7 h 左右，但其放热速率仅是硅酸盐水泥的约 60%。中热水泥凝结时间正常，通常其初凝为 2 ~ 4 h，终凝为 3 ~ 6 h。但就强度性能而言，中热水泥的早期强度略低于同标号的硅酸盐水泥。表 10.2-40 是 42.5 中热水泥的矿物组成和主要物理性能。

表 10.2-39 有关标准规定以及实际生产中热水泥熟料组成的一般范围 %

项目	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	C_3S+C_3A	MgO	f-CaO	R_2O
我国国标	≤55	—	≤6	—	—	≤5.0①	≤1.0	≤0.6②
ASTM 标准	—	—	≤8	—	≤58	≤6.0	—	—
实际生产	50~55	17~25	2.7~5.1	14~19	—	<5.0	<1.0	<0.6

① 如水泥经压蒸安定性试验合格，熟料中MgO允许放宽到6%。
② 碱含量由供需双方商定，如水泥在混凝土中与骨料可能发生有害反应时，用户可提出低碱要求。熟料的碱含量以Na_2O当量百分比（$Na_2O+0.658K_2O$）表示。

表 10.2-40 42.5 中热水泥的矿物组成和主要物理性能

编号	矿物组成/%				凝结/min		水化热/kJ·kg⁻¹		抗压强度/MPa		
	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	初凝	终凝	3 d	7 d	3 d	7 d	28 d
E1	53.54	22.74	4.51	13.68	153	226	226	255	16.2	32.3	47.6
E2	53.03	23.37	4.73	13.89	155	225	226	255	16.5	29.3	46.3
F1	55.07	19.72	4.46	14.96	203	311	217	247	18.6	30.1	49.6
F2	55.91	19.25	3.99	15.02	202	301	226	255	19.5	32.5	51.6

此外，由于中热水泥熟料中相对较低的C_3S和C_3A，因而中热水泥还具有抗硫酸盐性能强、干缩低、耐磨性能好等优点。

3）应用注意事项 一方面，中热水泥应用过程中，一定要重视其碱含量的问题，以防可能产生碱-集料反应而危害混凝土工程。此外，中热水泥使用过程中为了进一步降低水化热，改善抗侵蚀性能，减少碱-集料反应的影响，还可在制备混凝土时加入细磨矿渣、粉煤灰等具有潜在胶凝性或活性的掺和材料。

5.2 低热硅酸盐水泥

凡以适当成分的硅酸盐水泥熟料加入适量的石膏，经磨细制成的具有低水化热的水硬性胶凝材料，称为低热硅酸盐水泥，简称低热水泥。强度等级为42.5。

（1）生产工艺

低热水泥是以C_2S为主导矿物的低钙水泥，是中国建筑材料科学研究院的专利技术，其生产工艺与硅酸盐水泥基本相同。但低热水泥对熟料的某些成分和矿物组成有其特殊的要求。按国家标准规定，熟料中的C_2S含量不得低于40%，此外对C_3A、f-CaO、MgO等也都有具体要求。通常其熟料烧成温度为1 350℃，一般可节煤20%。

（2）水泥性能

水化热低是低热水泥的主要特征之一。低热水泥的3 d、7 d水化热比中热水泥低15%~20%，比通用硅酸盐水泥的水化热值低得更多，而且水化放热平缓，峰值温度低，如图10.2-4所示。

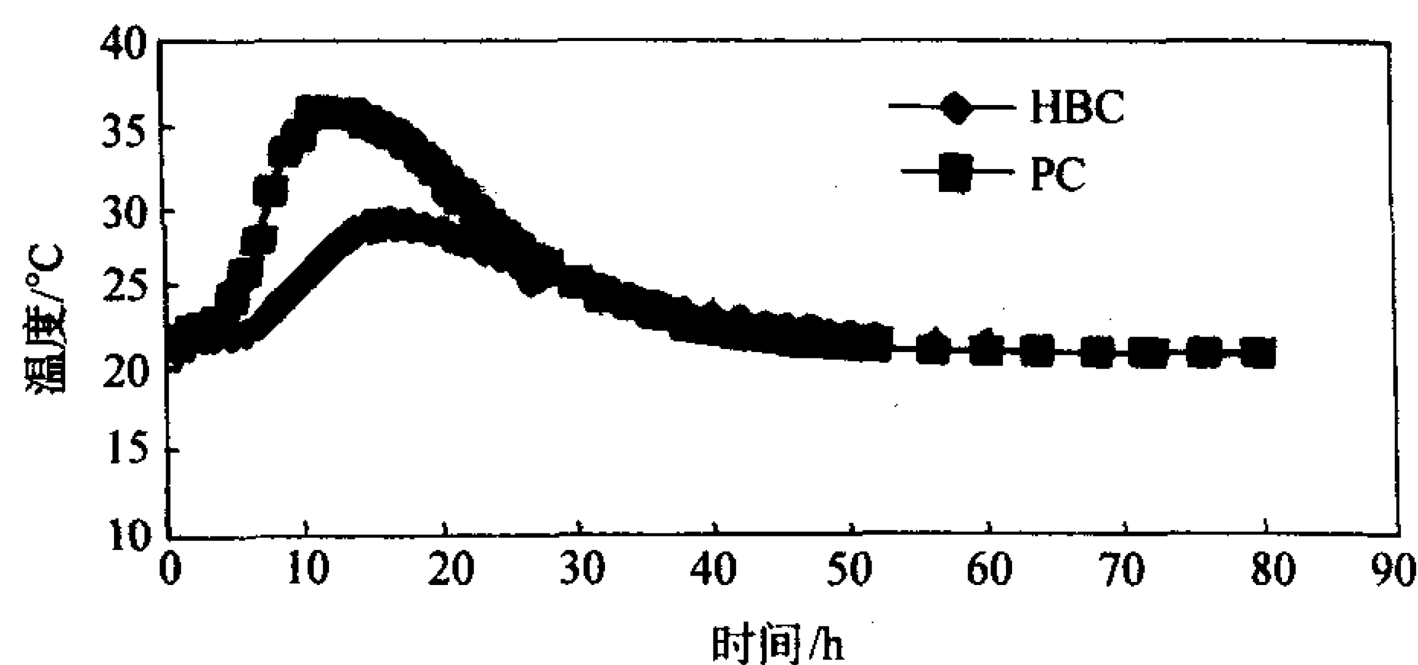


图 10.2-4 HBC、PC的水化温升对比

低热水泥凝结时间正常，通常其初凝为1~3 h，终凝为2~5 h，水泥标准稠度需水量较通用硅酸盐水泥略低，胶砂流动度高，与外加剂的适应性好。就强度性能而言，低热水泥的早期（3 d，7 d）强度低于同标号的硅酸盐水泥，但后期强度增进率大，28 d强度与硅酸盐水泥相当，3~6个月龄期强度高于硅酸盐水泥10~20 MPa，实现了水泥性能的低热高强。表10.2-41是42.5低热水泥的矿物组成和主要物理性能。

表 10.2-41 42.5 低热水泥的矿物组成和主要物理性能

编号	矿物组成/%				凝结/min		水化热/kJ·kg⁻¹		抗压强度/MPa	
	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	初凝	终凝	3 d	7 d	7 d	28 d
A1	25.05	52.40	2.87	15.47	162	233	205	228	18.5	47.8
A2	25.80	51.49	3.01	15.35	155	225	213	240	20.2	56.1
A3	25.74	52.30	2.71	15.14	125	191	207	238	18.1	50.7

此外，由于低热水泥熟料中的C_3S和C_3A都相对较低，因而低热水泥还具有优异的抗硫酸盐性能，而且干缩低，耐磨性能好。尤其适用于高性能混凝土、高强高性能混凝土、水工大体积混凝土的制备。

5.3 低热矿渣硅酸盐水泥

低热矿渣硅酸盐水泥是由适当成分的硅酸盐水泥熟料，加入矿渣、适量石膏磨细制成的具有低水化热的水硬性胶凝材料，简称低热矿渣水泥。按质量分数计，低热矿渣水泥中矿渣掺加量为20%~60%，允许用不超过混合材总量50%的磷渣或粉煤灰代替部分矿渣。强度等级为32.5。

低热矿渣硅酸盐水泥主要是以掺加混合材料来达到降低水化热的目的。低热水泥与中热水泥，在大体积混凝土中的使用部位不同，坝体内部一般来说都是使用低热矿渣水泥，

而坝体外部表层大多使用中热水泥。

(1) 生产工艺　低热矿渣水泥的生产工艺与矿渣硅酸盐水泥和中热水泥基本一致。矿渣、磷渣或粉煤灰要求符合国家标准。但生产低热矿渣水泥时，对熟料的技术要求与中热水泥有所不同，按我国中、低热水泥国家标准的要求，所采用的硅酸盐水泥熟料中，$C_3A \leqslant 8.0\%$，f-CaO$\leqslant 1.2\%$，$R_2O \leqslant 1.0\%$。水泥粉磨比表面积一般控制在 280～300 m^2/kg。

2) 水泥性能　低热矿渣水泥初凝一般为3～6 h，终凝4～7 h；早期强度较中热硅酸盐水泥约低25%，较同强度等级的矿渣硅酸盐水泥低10%左右；水化热很低，其3 d和7 d水化热均比中热水泥降低20%以上；抗硫酸盐性能良好，干缩小。表10.2-42所示为低热矿渣水泥典型的物理性能。

3) 应用注意事项　低热矿渣水泥主要用于对水化热有严格要求，而对抗冲击、耐磨和抗冻性要求不高的场合，如大坝或大体积混凝土内部及水下工程等。

表 10.2-42　低热矿渣水泥典型的物理性能

编号	细度/%	比表面积 $/m^2 \cdot kg^{-1}$	凝结/min		抗压强度/MPa		水化热/$kJ \cdot kg^{-1}$	
			初凝	终凝	7 d	28 d	3 d	7 d
1	3.8	291	170	277	15.5	41.2	180	213
2	5.1	286	178	274	14.6	40.6	171	205
3	2.1	284	162	270	15.7	42.0	180	201
4	3.0	279	198	297	14.3	39.6	176	200

5.4　低热粉煤灰硅酸盐水泥

低热粉煤灰硅酸盐水泥是由适当成分的硅酸盐水泥熟料，加入粉煤灰和适量的石膏，经磨细制成的具有低水化热的水硬性胶凝材料，简称低热粉煤灰水泥。按质量分数计，低热粉煤灰水泥中粉煤灰掺加量为20%～40%，允许用不超过混合材总量50%的矿渣或磷渣代替部分粉煤灰。

与低热矿渣水泥类似，低热粉煤灰硅酸盐水泥也主要是通过掺加混合材料来达到降低水化热的目的，适于大坝等大体积混凝土的内部使用，是一种性能较好、成本低、又可大量利用工业废弃物的水工水泥。

1) 生产工艺　低热粉煤灰水泥的生产工艺与粉煤灰硅酸盐水泥及低热矿渣水泥的生产工艺基本相同。所不同的是前者所用的硅酸盐水泥熟料应是中热或低热水泥熟料，其他原材料要求同低热矿渣水泥相同。一般水泥粉磨时控制比表面积在320～400 m^2/kg。应注意粉煤灰是一种细粉状物料，用它生产水泥时扬尘很大，造成生产环境恶化，同时给储存、运输和计量带来困难。

2) 水泥性能　低热粉煤灰水泥凝结时间较长，初凝一般为5～8 h，终凝6～10 h；早期强度发展较慢，后期强度较高，尤其是28 d以后强度的增长较快；水化热很低，其最终值与水泥中粉煤灰的掺量大小有关；抗硫酸盐性能良好，干缩较小。表10.2-43所示为低热粉煤灰水泥典型的物理性能。

表 10.2-43　低热粉煤灰水泥典型的物理性能

编号	粉煤灰用量 /%	比表面积 $/m^2 \cdot kg^{-1}$	凝结/min		抗压强度/MPa				水化热/$kJ \cdot kg^{-1}$	
			初凝	终凝	3 d	7 d	28 d	180 d	3 d	7 d
1	20	372	312	444	19.0	28.9	47.4	70.7	215	245
2	30	378	361	486	14.3	22.3	39.0	60.2	184	214
3	40	390	376	550	8.8	14.9	28.5	52.2	151	188
4	45	384	406	543	6.6	12.1	23.7	42.2	142	180

5.5　低热微膨胀水泥

低热微膨胀水泥是以粒化高炉矿渣为主要组分，加入适量硅酸盐水泥熟料和石膏，经磨细制成的水硬性胶凝材料。它是介于矿渣硅酸盐水泥与石膏矿渣水泥之间的一个水泥品种。它不仅具有水化热低的特点，更重要的是具有早期强度发展较快、抗折强度高、有较好的抗硫酸盐侵蚀性能、微膨胀性等优点。因此适用于水工大体积混凝土工程，有利于防止混凝土开裂，简化大坝温控措施，加快施工进度，降低大坝造价。同时也适用于一般环境侵蚀水的混凝土工程以及民用和工业建筑工程。

该水泥生产工艺简单，成本低，在多个水工工程中使用取得良好效果。低热微膨胀水泥三氧化硫含量为4%～7%，比表面积不小于300 m^2/kg，初凝不早于45 min，终凝不迟于12 h，根据其强度高低分为325和425两个标号，技术指标见表10.2-44，水泥净浆试体的线膨胀率1 d不得小于0.05%，7 d不得小于0.10%，28 d不得小于0.60%。

表 10.2-44　低热微膨胀水泥的技术指标

标号	抗压强度/MPa		抗折强度/MPa		水化热/$kJ \cdot kg^{-1}$	
	7 d	28 d	7 d	28 d	3 d	7 d
325	17.0	32.5	4.5	6.5	170	190
425	26.0	42.5	6.0	8.0	185	205

1) 生产技术要求　低热微膨胀水泥的生产工艺与矿渣硅酸盐水泥类似。它主要是利用粒化高炉矿渣，加入适量硅酸盐水泥熟料和石膏粉磨而成。硅酸盐水泥熟料一般要求 f-CaO$<3.0\%$，$MgO<5.0\%$，C_3S含量在50%～60%之间；石膏通常采用天然硬石膏，其SO_3含量$\geqslant 48\%$；矿渣应符合《用于水泥中的粒化高炉矿渣》国家标准。水泥比表面积一般控制在500 m^2/kg，SO_3为5%～7%。由于矿渣易磨性差，建议生产采用分别粉磨方式。

2) 水泥主要性能　低热微膨胀水泥一般初凝为1.5～

3.5 h，终凝3.0~5.5 h。早期强度（7 d）与同标号硅酸盐水泥相当，而高于中热和低热矿渣、粉煤灰硅酸盐水泥30%~40%。水化热比同强度等级中热硅酸盐水泥低40~50 kJ/kg，是水工水泥中水化热最低的一种。水泥具有微膨胀性能，其净浆线膨胀率为：1 d 0.05%~0.1%，7 d 0.14%~0%.24%，28 d 0.15%~0.35%，28 d后膨胀趋于稳定。抗硫酸盐侵蚀性能不低于抗硫酸盐水泥水平。表10.2-45为低热微膨胀水泥的典型物理性能。

表10.2-45 低热微膨胀水泥的典型物理性能

编号	标稠/%	凝结/min		强度/MPa			线膨胀/10^{-5}			水化热/kJ·kg^{-1}	
		初凝	终凝	3 d	7 d	28 d	1 d	7 d	28 d	3 d	7 d
1	25.75	122	184	15.3	33.2	46.7	64	143	158	159	188
2	25.75	96	193	11.4	28.7	47.0	105	235	246	155	172
3	26.00	212	315	26.4	34.2	45.5	64	140	148	—	—

3）水化与硬化　低热微膨胀水泥的水化硬化过程是熟料和石膏对矿渣的双重激发作用的过程。这一水泥水化主要形成C-S-H凝胶和钙矾石。钙矾石由矿渣中Al_2O_3以及熟料中的铝酸盐在石膏和$Ca(OH)_2$作用下形成。XRD结果证明，水化硬化六年之后的$3CaO·Al_2O_3·CaSO_4·32H_2O$（钙矾石）稳定存在，不发生变成低硫型水化硫铝酸钙的晶型转变，从而影响水泥石的性能。水化硬化六年后的试体内几乎不存在$Ca(OH)_2$。低热微膨胀水泥膨胀机理是水泥在水化硬化过程中生成适量的钙矾石，产生一定量的膨胀作用，C-S-H凝胶体和钙矾石晶体相互交织在一起，相互制约，促成了水泥石强度与膨胀协调发展。

5.6 粉煤灰低热微膨胀水泥

粉煤灰低热微膨胀水泥是在以矿渣为基材的低热微膨胀水泥的基础上发展起来的一种水工水泥。其主要特点是熟料用量少，粉煤灰掺入量多，水化热低。适用于大坝和大体积混凝土工程。生产和使用证明，粉煤灰低热微膨胀水泥不仅充分利用了粉煤灰，而且生产工艺简单，成本低，性能良好，具有一定的生产和使用价值。

1）生产工艺　粉煤灰低热微膨胀水泥的生产与低热微膨胀水泥基本一致，它是采用粉煤灰完全或部分替代矿渣、并配合适量的硅酸盐水泥熟料和硬石膏经粉磨而成。质量控制主要包括原料的配比和粉磨细度。由于粉煤灰为粉状物料，一般建议采用分别粉磨方式，水泥粉磨控制比表面积在480 m^2/kg以上。

2）水泥性能　粉煤灰低热微膨胀水泥一般初凝为2~4 h，终凝为3~7 h；具有一定的早期强度，水化热低，3 d水化热一般在100~150 kJ/kg，7 d为120~180 kJ/kg，且水化放热缓慢，水化热高峰延缓出现；具有微膨胀性能，7 d线膨胀率约为0.15%~0.19%，28 d为0.25%以内，并且已基本稳定。此外，粉煤灰低热微膨胀水泥还具有抗硫酸盐性能良好、干缩小等优点。表10.2-46所示为低热微膨胀水泥的主要物理性能。

表10.2-46 粉煤灰低热微膨胀水泥的主要物理性能

编号	粉煤灰：矿渣	比表面积/m^2·kg^{-1}	凝结/min		抗压强度/MPa		水化热/kJ·kg^{-1}		线膨胀/10^{-4}			
			初凝	终凝	7 d	28 d	3 d	7 d	1 d	7 d	28 d	6个月
1	70:0	563	242	394	8.5	22.1	96	117	4	15	23	24
2	50:20	488	182	299	13.3	36.5	142	167	6	19	23	24
3	40:30	543	193	293	14.0	36.9	150	172	6	19	25	25

3）粉煤灰低热微膨胀水泥的水化与硬化　XRD、IRS及SEM等分析结果表明：粉煤灰低热微膨胀水泥的7 d、28 d、90 d期龄硬化体水化产物中均有钙矾石存在；IRS可看到970 cm^{-1}处的强吸收带，表明有C-S-H存在；此外，XRD分析还发现C_2ASH_8的存在，这可能是由已形成的C-S-H凝胶进一步与Al_2O_3作用而形成的。

5.7 抗硫酸盐硅酸盐水泥

影响混凝土工程耐久性的一个重要方面是混凝土在各种介质中的侵蚀，其中硫酸盐侵蚀是混凝土化学侵蚀中最主要的因素之一。为了确保混凝土工程的安全耐久性，除了采用适宜的混凝土工艺措施外，还要求工程中使用抗硫酸盐侵蚀性能良好的水泥，如高铝水泥、硫铝酸盐水泥、铁铝酸盐水泥及抗硫酸盐硅酸盐水泥。受原材料条件、生产工艺及价格因素影响，我国迄今在大型水利工程中普遍采用的只有抗硫酸盐硅酸盐水泥，简称抗硫酸盐水泥。

抗硫酸盐水泥是以适当组成的硅酸盐水泥熟料加入适量的石膏，经磨细制成的具有良好抗硫酸盐侵蚀性能的水硬性胶凝材料。根据水泥中硅酸三钙和铝酸三钙的含量可分为中抗硫水泥和高抗硫水泥，根据其强度等级可分为32.5级和42.5级两个标号，各龄期强度不得低于表10.2-47的要求。

表10.2-47 抗硫酸盐硅酸盐水泥各龄期强度值

强度等级/MPa	抗压强度/MPa		抗折强度/MPa	
	3 d	28 d	3 d	28 d
32.5	10.0	32.5	2.5	6.0
42.5	15.0	42.5	3.0	6.5

1）生产技术要求　抗硫酸盐水泥的原材料要求和生产工艺基本上与硅酸盐水泥相同，只是在熟料组成上对C_3S、C_{3A}和C_4AF的含量有所限制。在实际生产中，抗硫酸盐水泥熟料的率值控制范围为：KH 0.80~0.85，SM 2.2~2.5，IM 0.7~1.0；矿物组成为：C_3S 40%~46%，C_3S+C_2S 70%~80%，C_3A 2%~4%，C_4AF 15%~18%，f-CaO <0.5%。由于抗硫酸盐水泥熟料的KH较低，SM较高，C_3A/C_{4AF}比值小，故熟料的形成热较普通硅酸盐水泥熟料低，易于烧成。抗硫酸盐水泥粉磨时，比表面积控制可略高于普通水泥，以利于达到强度指标。

2）技术性能　由于抗硫酸盐水泥熟料矿物设计中 C_3S 和 C_3A 含量偏低，因此早期强度低，3 d、7 d 强度增进率小。也正是这种组成设定使得抗硫酸盐水泥具有较低的水化热和良好的抗硫酸盐侵蚀性能。抗硫酸盐水泥的其他性能如干缩、抗渗、弹性模量等均与通用硅酸盐水泥相近。表10.2-48 所示为抗硫酸盐水泥的典型组成与性能。

表 10.2-48　抗硫酸盐水泥的典型组成和性能

编号	标稠/%	细度/%	凝结/min		强度/MPa		抗蚀系数 K_{28}	水化热/kJ·kg^{-1}		矿物组成/%			
			初凝	终凝	3 d	28 d		3 d	7 d	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
1	22.2	4.2	101	120	18.7	50.1	1.04	201	243	54.27	24.70	1.40	17.12
2	22.0	3.2	100	125	17.7	43.4	1.10	217	251	47.96	31.44	2.82	16.93

3）应用注意事项　抗硫酸盐水泥应用过程中，一定要重视其碱含量的问题，以防可能产生碱-集料反应而危害混凝土工程。此外，为了进一步改善抗硫酸盐侵蚀性能，降低水化热，减少碱-集料反应的影响，使用过程中还可在制备混凝土时加入细磨矿渣、粉煤灰等具有潜在胶凝性或活性的矿物掺和材料。

6　油井水泥

油井水泥是油、气井钻井工程固井作业中必不可少的胶凝材料，它是以适当矿物组成的硅酸盐水泥熟料和适量的二水石膏共同磨细而制成的产品。适用于胶结油、气井的井壁和套管，将油、气、水等各地层彼此封隔。因此，在固井作业中要求油井水泥浆具有较低的稠度、适宜的稠化时间和较高的抗压强度，以满足固井作业的要求。

我国现行的油井水泥国家标准GB10238 中包括A级、B级、C级、D级、E级、F级、G级和H级共八个级别的油井水泥。分为普通型（O）、中抗硫酸盐型（MSR）和高抗硫酸盐型（HSR）。其中G级和H级油井水泥为基本油井水泥。

油井水泥的生产工艺与普通硅酸盐水泥基本相同，但在某些环节上，必须满足油井水泥生产的特殊要求。下面分别介绍各类级别的油井水泥的技术要求和生产等情况。

6.1　API通用油井水泥

6.1.1　A级油井水泥

A级油井水泥主要应用于浅井注水泥作业，具有凝结硬化快，早期强度高，水泥浆可泵性好的特点。它仅有普通型（O）一种。

（1）A级油井水泥的技术要求

1）化学要求　氧化镁（MgO）≤6.0%；三氧化硫（SO_3）≤3.5%（当水泥中 C_3A≤8%时，水泥中 SO_3≤3.0%）；烧失量≤3.0%；不溶物≤0.75%。

2）物理性能要求　试验用蒸馏水，水灰比为0.46；比表面积（勃氏法）≥280 m^2/kg；15～30 min初始稠度≤30Bc；45℃、26.7 MPa条件下稠化时间≥90 min；38℃、常压下8 h抗压强度≥1.7 MPa；38℃、常压下24 h抗压强度≥12.4 MPa。

（2）A级油井水泥的生产

A级油井水泥的生产工艺流程与普通硅酸盐水泥相同，虽然油井水泥国标中对其矿物组成未作规定，但为了保证A级油井水泥的质量，对A级水泥的生产控制指标要求如下。

1）原、燃料的要求

石灰石：CaO≥52%，入磨粒粒度≤15 mm；

黏土：Al_2O_3 含量13%～15%，烘干后水分≤2%；

铁粉：Fe_2O_3≥55%；

二水石膏：SO_3≥40%；

燃煤：灰分≤20%，热值≥25 104 kJ（6 000 kcal），细度≤5.0%。

2）生料要求　为了满足A级油井水泥的生产要求，生料配料系统必须准确，出磨生料应入均化库均化或者倒库均化，以确保入窑生料成分的均匀。

3）熟料的煅烧　在煅烧A级油井水泥熟料时，应采取以下技术措施：

① 严格控制熟料的升重和游离氧化钙含量（≤1.0%），不合格熟料应分开堆放，以免影响熟料质量；

② 窑灰应连续地、均匀地喂入窑内，以免引起熟料成分的波动。

4）水泥的粉磨　为了保证出磨水泥具有良好的物理性能，对水泥粉磨工艺条件提出如下要求：

① 入磨熟料粒度≤15 mm，入磨熟料温度应接近环境温度；

② 选用优质的二水石膏，石膏的入磨粒度≤20 mm，控制水泥中 SO_3 含量在2.0%～2.5%范围内；

水泥比表面积一般控制在300～360 m^2/kg的范围内；

③ 出磨水泥应采取均化措施，以确保出厂水泥产品质量的稳定性。

6.1.2　B级油井水泥

B级油井水泥适合于井下要求中抗或高抗硫酸盐的条件下使用，有中抗硫酸盐型（MSR）和高抗硫酸盐型（HSR）两种。目前在油田的固井施工作业中已基本上被G级或H级油井水泥所代替，国内外很少生产该级别的水泥。下面简单介绍B级水泥的技术要求。

（1）化学要求

MgO≤6.0%；　　SO_3≤3.0%，烧失量≤3.0%；

不溶物≤0.75%；　C_3A { 中抗硫酸盐型(MSR)≤8%；高抗硫酸盐型(HSR)≤3%（$2\times C_3A + C_4AF$≤24%）

（2）物理性能

水灰比：0.46；　　15～30 min初始稠度≤30Bc；

45℃、26.7 MPa下稠化时间≥90 min；

38℃、常压下8 h抗压强度≥1.4 MPa；

38℃、常压下24 h抗压强度≥10.3 MPa。

6.1.3　C级油井水泥

C级油井水泥是一种具有早强性能的油井水泥，有普通性（O）、中抗硫酸盐型（MSR）和高抗硫酸盐型（HSR）三种类型。目前国内外基本上已不生产该级别水泥。下面简单介绍一下C级油井水泥的技术要求。

（1）化学要求

MgO≤6.0%；烧失量≤3.0%；不溶物≤0.75%；

SO_3：　普通型（O）≤4.5%

中抗硫酸盐型（MSR）≤3.5%

高抗硫酸盐型（HSR）≤3.0%

C_3A：　普通型（O）≤15%

中抗硫酸盐型（MSR）≤8%

高抗硫酸盐型（HSR）≤3%

(2) 物理要求

水灰比：0.56；

15～30 min 初始稠度≤30Bc；

45℃、26.7 MPa 下稠化时间≥90 min；

38℃、常压下 8 h 抗压强度≥2.1 MPa；

38℃、常压下 24 h 抗压强度≥13.8 MPa。

6.1.4 D级、E级和 F 级油井水泥

D级、E级和 F 级油井水泥适合于中温中压和高温高压的井下条件注水泥作业时使用，这三种级别的水泥又都有中抗硫酸盐型（MSR）和高抗硫酸盐型（HSR）之分。其技术要求如下。

(1) 化学要求

MgO≤6.0%；　烧失量≤3.0%；　不溶物≤0.75%；

C_3A：中抗硫酸盐型（MSR）≤8%

　　高抗硫酸盐型(HSR)≤3%($2\times C_3A+C_4AF$≤24%)

(2) 物理性能要求见表 10.2-49。

表 10.2-49　D 级、E 级和 F 级油井水泥的物理性能要求

物理性能			D 级	E 级	F 级
水灰比/%			0.38	0.38	0.38
15～30 min 稠度/Bc，最大值			30	30	30
稠化时间/min	45℃、26.7 MPa 下，最大值		90	—	—
	62℃、51.6 MPa 下，最小值		100	100	100
	97℃、92.3 MPa 下，最小值		—	154	—
	120℃、111.3 MPa 下，最小值		—	—	190
抗压强度/MPa	77℃、20.7 MPa 下 24 h，最小值		6.9	6.9	—
	110℃、20.7 MPa 下	8 h，最小值	3.5	—	—
		24 h，最小值	13.8	—	6.9
	143℃、20.7 MPa 下	8 h，最小值	3.5	—	—
		24 h，最小值	—	13.8	—
	160℃、20.7 MPa 下	8 h，最小值	—	—	3.5
		24 h，最小值	—	—	6.9

6.1.5 G 级和 H 级油井水泥

G 级和 H 级水泥是两种"基本油井水泥"，有中抗硫酸盐型（MSR）和高抗硫酸盐型（HSR）两种类型。所谓"基本油井水泥"，就是在生产该水泥时除允许掺加适宜石膏外，不得掺入任何水泥添加剂。与促凝剂或缓凝剂一起使用，能适用于较大的井深和温度范围。除了水灰比不同之外（G 级水泥水灰比为 0.44，而 H 级水泥水灰比为 0.38），G 级和 H 级油井水泥的技术要求基本上一致。

(1) G级和H级油井水泥的技术要求

1) 化学要求

MgO≤6.0%；烧失量≤3.0%；不溶物≤0.75%；总碱含量≤0.75

C_3S：中抗硫酸盐型（MSR）48%～58%

　　高抗硫酸盐型（HSR）48%～65%

C_3A：中抗硫酸盐型（MSR）≤8%

　　高抗硫酸盐型(HSR)≤3%($2\times C_3A+C_4AF$≤24%)

2) 物理要求

水灰比：G 级水泥为 0.44，H 级水泥为 0.38；

游离液≤3.5 mL；

15～30 min稠度≤30Bc；

52℃、35.6 MPa下稠化时间为 90～120 min；

38℃常压下 8 h 抗压强度≥2.1 MPa；

60℃常压下 8 h 抗压强度≥10.3 MPa。

(2) G 级和 H 级油井水泥的生产

G 级和 H 级油井水泥的生产工艺流程与普通硅酸盐水泥基本相同，只是在某些工艺环节上有特殊的工艺要求和技术要求。现分述如下。

1) 原燃料要求　为满足低铝率、高饱和比和低液相的配料要求，对生产所用的原料和燃料要求如下。

石灰石：CaO≥52%；

黏土：SiO_2≥65%，Al_2O_3≤12%；

铁粉：Fe_2O_3≥55%；

燃煤：灰分≤20%；

二水石膏：SO_3≥40%。

2) 生料要求　G 级或 H 级中抗硫酸盐水泥的生产采用如下熟料矿物组成的配料方案较为适宜 C_3S 56%～62%，C_2S 15%～19%，C_3A 3.5%～4.5%，C_4AF 16%～18%，f－CaO≤0.5%。而G级或H级高抗硫酸盐型水泥的适宜矿物组成范围为：C_3S 62%～67%，C_2S 14%～19%，C_3A 1%～2%，C_4AF 15%～16%。在制备生料时要严格控制出磨生料的合格率，出磨生料细度应控制在 8%以下，以利于熟料的煅烧。

3) 熟料的煅烧　在熟料煅烧过程中，煤粉的细度是一个重要的因素，要控制在 5%以下，原煤的灰分含量及成分要相对稳定，以免引起水泥熟料成分的较大波动。在煅烧正常的情况下，适当减少喂料量，稳定窑内热工制度，保持物料良好的预烧能力，控制火焰形状完整，顺烧有力，防止顶烧；同时应避免窑内还原气氛。出窑熟料应迅速冷却，以利于熟料晶体的有序排列和提高熟料的活性。在煅烧时还应控制熟料的升重和游离氧化钙含量（≤0.5%）。不合格熟料应分开堆放，以免影响水泥的质量。

4) 水泥的粉磨　在 G 级和 H 级水泥粉磨时，采用闭路或开路系统粉磨均可，但闭路粉磨系统效果较好，也有利于控制水泥的粉磨细度和获得较好的水泥颗粒级配。入磨熟料温度应接近环境温度，入磨熟料粒度应小于 20 mm。选用无黏土杂质的块状二水石膏，同时应加强磨机的降温和出磨水泥的降温，以防止或减少水泥中二水石膏的脱水。对于同一生产厂而言，H 级油井水泥的粉磨细度比 G 级油井水泥粗（即 H 级油井水泥的比表面积相应地要低些）。

6.2 特种油井水泥

所谓的特种油井水泥，就是指为了满足不同注水泥作业的特殊技术要求，而研制生产的具有特定组分和物化性能的油井水泥。这类水泥的特点是用量小、物化性能及质量要求高，因而生产难度大、成本高，现简单介绍几种油田常用的特种油井水泥。

6.2.1 高温油井水泥

高温油井水泥是指使用于井底温度大于 150℃的油气井固井工程的特种油井水泥。该水泥分为有熟料系列和无熟料系列两类，如砂质硅酸盐油井水泥和矿渣砂质水泥。

(1) 砂质硅酸盐油水泥

由适宜成分的硅酸盐水泥熟料与适量的石膏和石英砂共同磨细制成，或由适当比例的普通油井水泥与石英粉混合而成。所采用的普通油井水泥熟料有低铝的贝利特熟料或 G 级油井水泥熟料。石英砂中SiO_2 含量应在 95%以上，其掺量占水泥质量的 20%～30%，该水泥与适宜的高温缓凝剂相

匹配，可以满足井深5 000 m以上、井底温度在150～300℃的油井固井工程的技术要求。

砂质硅酸盐油井水泥在高温（150～300℃）、高压(39.2 MPa)水热条件下水化时，具有良好而稳定的强度，是由于该水泥掺加了适当比例石英砂，阻止了低强度的高碱性水化硅酸钙 C_2SH（A）、C_2SH（B)和 C_2SH（C)的产生，同时又促进了高强度的低碱性水化硅酸钙CSH（B)、$C_4S_5H_5$ 和 C_6S_6H 形成的缘故。

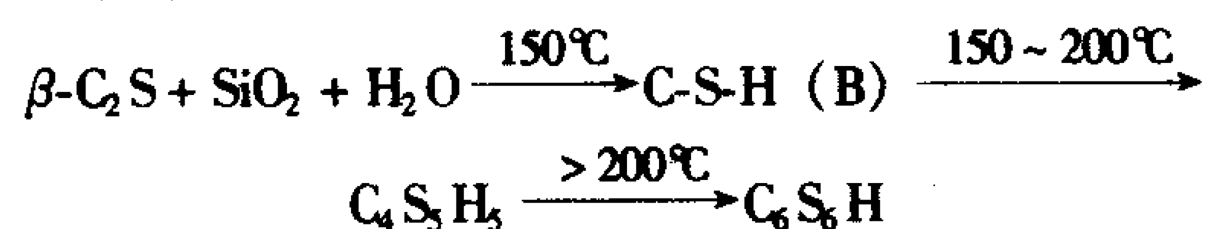
（2）矿渣砂质水泥

矿渣砂质水泥是由适当比例的高炉矿渣和石英砂共同粉磨制成，它具有高温下凝结较慢、硬化后强度高、抗硫酸盐腐蚀性能好，以及制造简单、施工方便、成本低等特点。是一种适用于深井固井工程的节能型胶凝材料。

生产矿渣砂质水泥的原料为粒化高炉矿渣和石英砂。其粉磨工艺分为分开粉磨再混合和混合粉磨两种。试验表明，当石英砂掺入量等于或小于最低极限量时，适合于混合粉磨工艺；当掺入量大于最低极限时，则需要采用分开粉磨再混合的工艺。

试验研究表明，当水灰比为0.45时，在200℃水热条件下，其初凝时间大于4 h，2 d抗压强度约为26～34 MPa。当温度提高到250～300℃，其凝结时间缩短，但2 d抗压强度仍有所增加。如果在矿渣砂质水泥中掺入适量的膨润土，有较显著地延长凝结时间以及改善水泥浆沉降稳定性的效果。

矿渣砂质水泥在高温水热条件下硬化时，由于其本身含有潜在水化活性的矿物，能在高温水热条件下与石英砂中的 SiO_2 相互作用形成低碱性水化硅酸钙，从而赋予了水泥石良好的机械强度，其水热反应过程如下：



$$\beta\text{-}C_2S + SiO_2 + H_2O \xrightarrow{150℃} C\text{-}S\text{-}H\ (B) \xrightarrow{150\sim200℃} C_4S_5H_5 \xrightarrow{>200℃} C_6S_6H$$

6.2.2　低密度油井水泥

一般情况下，用A级、G级和H级等级别的油井水泥以正常水灰比所配出的纯水泥浆的密度要大于1.80 kg/m³，不少地层不能承受这种密度水泥浆的长液柱压力。因此，要使用一些轻质材料（减轻剂）来降低水泥浆的密度。这类添加剂还可以降低水泥浆成本和造浆量，且有时还能降低失水量。通过增加水量及低密度固体或同时加入二者都可以降低水泥浆密度。这类材料主要有硅藻土、粉煤灰、膨润土、人造火山灰等。其掺量要根据具体的技术要求通过试验来确定，下面简单介绍一下粉煤灰低密度油井水泥的有关情况。

在波特兰油井水泥中掺入一定比例的粉煤灰进行固井，在国外早已采用。粉煤灰是热电厂燃煤蒸汽锅炉的废渣，它本身含有较多的空心玻璃微珠，所以其密度较轻且需水量较大。因此，将占水泥总量的30%～60%的粉煤灰掺入普通油井水泥中并进一步混合磨细，必将大幅度地提高水泥的水灰比，而得到低密度的水泥浆。

当其水灰比为0.65和0.70时，粉煤灰低密度水泥的浆体密度在1.50～1.60 kg/m³之间，在101325 Pa（一个标准大气压力）下，30 min的失水量在150～170 mL范围内，在养护温度为45～95℃常压水热条件下，其初凝时间在2.5～5.5 h，其2 d抗压强度为7.0～22.0 MPa之间，随着水热温度和压力提高到120～200℃和39.2 MPa时，其初凝时间明显加快，2 d抗压强度仍保持稳定。

固井试验表明，粉煤灰低密度油井水泥具有密度轻、造浆量大、流动性好、失水量小、泵送压力低以及性能稳定等优点，适用于防漏失固井工程。

6.2.3　高密度油井水泥

高密度油井水泥主要用于井下为高压条件下的深井固井。一般是采用G级或H级油井水泥与重质材料（加重剂）来配制。这类添加剂应具有以下性能：①密度在4.5～5.0 kg/m³之间；②需水量低；③对水泥强度影响不大；④对水泥浆的可泵送时间影响不大；⑤与其他的外加剂配伍性好。加重剂主要有赤铁矿、钛铁矿、重晶石、砂等。其中又以赤铁矿更为常用。

6.2.4　膨胀油井水泥

膨胀油井水泥在凝结硬化过程中发生体积膨胀，有挤向井壁与套管的作用，所以其黏结力要比普通油井水泥高得多，是改善和提高固井质量的有效途径。这一点已在国内外的固井实践中得到验证。

（1）以矾土熟料为膨胀剂的膨胀油井水泥

该水泥是由适当配比的油井水泥熟料、矾土熟料和二水石膏共同粉磨而制成的。为了改善水泥浆触变性并降低失水量可以掺入适量的膨润土。该膨胀油井水泥一般的使用温度在20～60℃之间，在这样的水热温度条件下水化生成钙矾石而产生膨胀。但随着水热温度的提高和硬化龄期的延长，高硫型水化硫铝酸钙（$C_3A\cdot3CaSO_4\cdot32H_2O$）转变为低硫型水化硫铝酸钙 $C_3A\cdot CaSO_4\cdot12H_2O$）。当温度提高到75℃时，上述转化明显加快，同时线膨胀率消失。

（2）镁质膨胀油井水泥

镁质膨胀油井水泥适合于较高井温条件下的固井工程，其膨胀机理为，以具有适当水化活性的轻烧菱镁矿（主要成分为MgO）在水化过程中形成结晶 $Mg(OH)_2$ 而使水泥石产生膨胀。

镁质膨胀油井水泥在50～100℃水热条件下硬化时，其1 d线膨胀在0.1%以上，28 d线膨胀在1.0%以下，而且后期的膨胀也比较稳定。试验表明，该水泥的膨胀性能主要取决于轻烧菱镁矿的水化活性，以及轻烧菱镁矿的粉磨细度及其在水泥中的掺量。而轻烧菱镁矿的水化活性又取决于煅烧温度及煅烧质量。因此，通过严格控制菱镁矿的煅烧温度、粉磨细度及其在水泥中的掺量，即可有效地控制镁质膨胀油井水泥性能和质量。

6.2.5　油层封堵封窜材料

油层封堵封窜材料是由特种油井水泥熟料、膨胀组分和调凝材料等磨细制成的产品（其比表面积大于500 m²/kg)。主要适用于井温在40～65℃范围、渗透率较大的油井的封堵封窜。油层封堵封窜材料的颗粒粒径小、比表面积较大，因此能进入普通油井水泥不能进入的地层较大“裂缝”和“孔道”。同时，由于其具有胶结强度较高，而自身又能产生适量的微膨胀（增加了与地层的粘接力），流变性能好，凝结时间可调和施工工艺简单等特点，适合于油层窜流严重井的深部封堵。可提高封窜效率和化学驱油效果，提高采油率。

7　装饰水泥

装饰水泥一般是指白色硅酸盐水泥和彩色硅酸盐水泥，简称白色水泥和彩色水泥。由于彩色水泥大多采用白色水泥掺加颜料的方法配制，因而白色水泥的生产更加广泛。我国除北京和西藏外，其他省、市都建有白水泥生产厂。白水泥品种除白色硅酸盐水泥外，还有钢渣白水泥、高炉矿渣白水泥等，但其产量和用量较少。

白色水泥和彩色水泥主要用于制作饰面涂料、装饰砂浆，也可用于制作彩色地砖和各种饰面墙板。

7.1 白色水泥

(1) 白色水泥的主要技术要求

白色硅酸盐水泥已有中国、原苏联、西班牙、韩国、罗马尼亚、波兰、保加利亚、匈牙利、阿根廷、埃及等 10 多个国家制订了技术标准。

我国白色硅酸盐水泥国家标准（GB2015）白水泥白度值低于 81，强度指标见表 10.2-50。

表 10.2-50 白色硅盐水泥的强度指标 MPa

等级	抗压强度		抗折强度	
	3 d	28 d	3 d	28 d
32.5	12.0	32.5	3.0	6.0
42.5	17.0	42.5	3.5	6.5
52.5	22.0	52.5	4.0	7.0

(2) 白色硅酸盐水泥的主要生产工艺及性能

1) 原燃材料的选择　白色硅酸盐水泥的矿物组成和生产工艺与普通硅酸盐水泥相似，但对原燃料的要求比较严格，各原料应尽量少含铁、锰、钛、铬等着色元素的氧化物。要求石灰石中 $CaO \geqslant 54\%$，$Fe_2O_3 \leqslant 0.1\%$；白泥或叶蜡石，要求 $Fe_2O_3 \leqslant 1.0\%$。燃料应尽量选择重油或天然气，当采用精洗煤作燃料，要求低位热值为 28 000 kJ/kg 左右，灰分% × 灰分中 Fe_2O_3 % × 100 < 0.8。

2) 生料的制备　白色硅酸盐水泥熟料的矿物组成范围一般为：C_3S 55% ~ 60%，C_2S 25% ~ 30%，C_3A 12% ~ 14%，C_4AF < 1%。在 C_3A 和 C_4AF 一定的情况下，C_3S 越高，熟料白度越高。生产中一般控制熟料 KH = 0.88 ~ 0.94，硅率 n 一般控制在 3.5 ~ 4.5。由于白水泥熟料中 Fe_2O_3 的量很低，铝氧率 P 一般不作为生产的控制指标，$P > 12$ 即为正常。熟料中 Al_2O_3 一般为 5% ~ 7%。生料制备工艺与生产普通水泥相似，各原料破碎后分别进入库中储存。国外白水泥厂大多在石灰石破碎过程中采用循环富选，除掉粒径 5 mm 以下的石灰石颗粒以减少 Fe_2O_3 的带入，有利于提高熟料的白度。

3) 熟料的煅烧和漂白　白色水泥熟料煅烧往往在生料中就掺入 CaF_2 作为矿化剂，从而达到节能和增产的目的。通常还要在生料中加焦炭或石油沥青作为还原剂，约 0.5% ~ 1.0%。研究和实践证明，在还原气氛中煅烧的熟料比在氧化气氛煅烧的熟料白度提高 5% 左右，这是因为在还原气氛下，着色较深的铁铝酸四钙的结构发生了变化，生成了结构近似于 C_6AF_2 的颜色较浅的铁铝酸钙固溶体。也有人认为，还原气氛将着色能力强的三价铁 Fe^{3+} 还原成着色能力弱的二价铁 Fe^{2+}。

熟料的漂白是白水泥生产的特有工艺，也是提高水泥白度的重要环节。国内外常用的漂白方法是将出烧成带的熟料立即投入水中或喷水急冷，并且熟料入水温度越高，漂白效果越好。研究表明，在急冷条件下，熟料中的铝酸盐相来不及大量固溶到铁相中去，而是生成色泽较浅的 C_6AF_2。同时，在急冷条件下的，熟料中大量矿物是以细微结晶形式被固定下来，增加了对光线的漫射，因此白度增高。另外，在急冷条件下的，阻止了还原气氛下形成的氧化亚铁溶入 C_3S 和 C_2S 矿物内，而被固定在玻璃相中，这对水泥的强度也十分有利。

4) 水泥粉磨　白水泥熟料经水冷后残留有部分水分，应除去水分后才能和石膏共同粉磨制成水泥。

白水泥熟料的粒径不同，其白度也有差异，粒径在 5 ~ 20 mm 的熟料白度最高。因此，宜对熟料进行筛分。粉磨白水泥的球磨机目前大部分是以花岗岩作衬板，天然卵石作为研磨体，这样可以避免铁的带入，但粉磨效率很低，磨机能耗大，产量低。近年来国内外许多厂家都采用高铬铸铁作为磨机衬板和研磨体，可提高产品细度和磨机产量。

国标要求白水泥粉磨时细度为 0.08 mm 方孔筛筛余不超过 10%；水泥中 $SO_3 \leqslant 3.5\%$，$MgO \leqslant 4.5\%$。标准中还允许加入不超过水泥质量 5% 的石灰石或窑灰作为混合材。

5) 水泥性能　表 10.2-51 是我国几个主要白水泥生产厂产品的物理性能。

表 10.2-51 白水泥的主要物理性能

编号	白度/%	SO_3/%	细度/%	安定性	凝结时间/min		抗压强度和抗折强度/MPa		
					初凝	终凝	3 d	7 d	28 d
GH	87	2.1	3.0	合格	89	139	26.6/4.8	38.6/6.3	56.2/8.0
HX	85	1.39	3.3	合格	113	150	24.0/4.3	31.6/5.3	48.0/6.9
SH	84	1.37	5.8	合格	105	144	23.1/4.9	31.4/6.3	48.2/8.3
CX	83	1.68	3.7	合格	101	149	29.1/5.1	39.5/6.2	52.0/7.6

7.2 彩色水泥

(1) 间接法生产

间接法生产是指在粉磨白色硅酸盐水泥或普通硅酸盐水泥时掺入颜料来生产彩色水泥。常用于配制彩色水泥的颜料的种类及掺量见表 10.2-52。

表 10.2-52　彩色水泥常用颜料的种类及掺量

颜色	色泽	颜料名称及掺量（外掺%）	适用场所
红色	大红	大红粉或立索尔宝红，0.05%～1.2%	室内
	砖红	氧化铁红，0.15%～0.8%	室内、外
	页岩红	页岩（抚顺产），内掺20%	室内、外
黄色	米黄	氧化铁黄，0.2%～1.0%	室内、外
	樱黄	汉撒黄或耐晒黄，1.0%	室内
	浅橘黄	铁黄，0.13%；铁红，0.15%	室内
	杏黄	铁黄1%；铁红0.15%	室内
	黄	TiO_2、Fe_2O_3、Cr_2O_3 组成色料，1.5%	室内
绿色	浅绿	氧化铬绿，1.0%	室内、外
	深绿	氧化铬绿，1%；酞青蓝，0.5%～0.6%；氧化铁黄0.4%～0.5%	室内、外
	浅湖绿	氧化铬绿，0.5%；酞青蓝0.1%；铁黄0.25%	室内
蓝色	浅蓝	酞青蓝，0.02%～0.2%	室内
	深蓝	酞青蓝，1.0%	室内、外
	孔雀蓝	酞青蓝，0.6%；氧化铬，1%；铁黄0.5%	室内、外
灰色	浅灰	氧化铁黑，0.1%～0.2%	室内、外
	深灰	氧化铁黑，0.3%～0.5%	室内、外
赭色	深赭	铁黄，0.7%；铁红，1.5%；群青，2%	室内、外
	浅赭	铁红，1%；铁黄，1%	室内、外
	古铜	铁黄，1%；铁红，2%；群青，2%；炭黑，0.6%	室内、外
藕荷色	藕荷	立索尔宝红，0.25%；群青，1.95%	室内

为了减少彩色水泥因 $Ca(OH)_2$ 与空气中的 CO_2、SO_2 反应产生"泛白"现象，许多厂家在生产中除掺颜料外，还掺入占水泥质量0.5%～5%的添加物，这些添加物有的能增加水泥的强度和密实度，有的能与 $Ca(OH)_2$ 反应生成新的物质，以保持水泥着色的鲜艳持久。

(2) 直接法生产

直接法生产彩色水泥是在水泥生料中加入着色物质直接煅烧成彩色水泥熟料，再加石膏磨细制成彩色水泥。

1) 加入 CrO_3，熟料呈黄绿色、绿宝石色及青绿色；

2) 加入 MnO，熟料呈蓝色、绿色、黑色；

3) 加入 Co_2O_3，熟料呈深黄色至红褐色；

4) 加入 Ni_2O_3，熟料呈淡黄色至紫褐色。

目前国内外用直接法生产彩色水泥，较为成熟和生产量较大的仅为绿色水泥。采用的着色物质，原苏联为铬矿渣，国内为铬铁矿及氧化铬颜料。熟料的煅烧要求还原气氛，但不得采用水急冷，而采用高冷风机冷却。另外，在用铬化物为原料时要注意避免对环境造成铬公害。

(3) 白水泥和彩色水泥的应用

1) 水泥净浆的用途

① 水泥涂料，以白水泥为主要原料的水硬性饰面材料。表 10.2-53 是美国标准规定的白水泥涂料的组成。

表 10.2-53　白水泥涂料的组成　/%

成　分	Ⅰ型	Ⅱ型
白水泥	<65	<80
消石灰	<25	<10
碳酸盐	<3	<3
硬脂酸铝	0.5～1.0	0.5～1.0
TiO_2 或 ZnS	3～5	3～5
$CaCl_2$ 或 $CaCl$	3～5	3～5

② 净浆喷涂。以白水泥为主要原料，加上颜料配成彩色水泥浆，用于用喷枪、弹力器喷弹在涂刷了底浆的基层面上，成为有色点和花色的装饰饰面。

③ 白水泥和彩色水泥可代替普通水泥制造石棉水泥板、纸浆水泥板和水泥刨花板等饰面用高档制品。

2) 水泥砂浆的用途

① 干黏石　以白水泥、107胶、颜料、石灰膏合水拌和，铺设在基底上，待初凝后，以3 mm以下的石屑、彩色玻璃碎粒或粒度均匀的石子用机械喷射或人工甩打在面层上，即可分别成为干黏砂、干黏玻璃和干黏石的装饰面。

② 用1:1白水泥砂浆作瓷砖接缝胶结材料，为提高黏接力和防止白霜产生，可以加入15%～20%的聚醋酸乙烯塑料乳液。

3) 混凝土的用途

① 人行道用彩色水泥板　其灰砂比为1:2～2.5，制造方法有浇注成形和压制成形两种。

② 彩色水泥面砖　将水泥和白石子按质量比1.18～3.5及适量颜料、加水拌和后浇在普通水泥砂浆底层上，待硬化后反复打磨，修补，最后抛光。俗称水磨石。

③ 各种饰面墙板　灰砂比为1:（1.5～2.0），加入树脂乳液，用玻璃板或镀铬加工模板浇注成形，可制得表面具有光泽的饰面板。

7.3　无熟料装饰水泥

7.3.1　高炉矿渣装饰水泥

生产高炉矿渣白水泥的主要原料是铸造生铁用的水淬矿渣。矿渣经烘干后，加入适量煅烧石膏（12%～20%）作为硫酸盐激发剂，还要加入适量石灰（0.2%～2%）作为碱性激发剂，共同入磨磨细即制成高炉矿渣白色装饰水泥，其中碱性激发剂也可用白水泥熟料代替石灰。水泥白度可达70%以上，强度可达325号以上。

7.3.2　电炉还原钢渣装饰水泥

电炉还原钢渣是电炉炼钢时的工业废渣，具有一定的活性，和煅烧石膏共同粉磨，即可制成钢渣装饰白水泥。掺加部分白色天然混合材或白色高炉矿渣可以改善水泥性能，提高水泥白度。电炉钢渣白水泥白度可达70%以上，初凝不早于30 min，终凝不早迟于6 h，强度可达325号以上。

电炉钢渣白水泥因凝结较快，应用时要随拌随用。严禁初凝后二次加水使用。应储放在干燥处，储存时间一般不超过三个月。

无熟料白水泥大多可以掺加各种彩色颜料，制成各种彩色水泥。以无机颜料为好，对水泥性能影响不大。

8　耐高温水泥及胶凝材料

在冶金、化工、建材等行业所需要的耐火材料中，由于不定形耐火材料的能耗远低于烧结的耐火材料，并且其施工便宜，易于维修，能满足多种工业窑炉的复杂要求，因而在

各行业中得到广泛应用。这种不定形耐火材料的制作需要耐高温胶凝材料作为结合剂。

普通硅酸盐水泥不能用作耐高温胶凝材料，因为它的主要水化产物是C-S-H凝胶和$Ca(OH)_2$，前者在100℃即开始脱水，后者在500℃左右分解，加之水泥中的C_2S矿相在反复受热时的多晶转变会产生很大的体积变形，这些都会导致强度大幅度下降。硫铝酸盐水泥、铁铝酸盐水泥和氟铝酸盐水泥的主要水化产物均为钙矾石，钙矾石在100℃以上即大量脱水和分解，亦不能用作耐高温胶凝材料。

铝酸盐水泥是最佳的耐高温水硬性胶凝材料。这类水泥水化时均不产生$Ca(OH)_2$，基本不含C_2S矿物，低熔点铁相亦很低，因而具有良好的耐高温性能。水泥中Al_2O_3的含量越高，耐高温性越好。一般耐火度在1 380℃以上，有的甚至高达1 710℃以上。

我国于1953年开始用倒焰窑生产高铝水泥，1956年用回转窑制造铝酸盐水泥成功。所产铝酸盐水泥的Al_2O_3含量在50%左右。70年代初研制成功Al_2O_3含量在65%左右的耐高温铝酸盐水泥，即高铝水泥-65。这两种水泥分别建立了国家标准（GB201）和部级标准（JC236）。1979年，研制成功Al_2O_3含量在70%以上的纯铝酸钙水泥，制定技术条件。为了配制早强和高强耐火浇注料，1991年又先后研制成功高强高铝水泥-65和N型早强铝酸盐水泥，制定了相应的企业标准。1999年，我国在原高铝水泥国标和部标高铝水泥-65的基础上综合国内常用铝酸盐水泥的特点，并参照法国、日本有关标准，制定了《铝酸盐水泥》标准。目前，我国用于配制不定形耐火材料的铝酸盐水泥每年约10万吨。

世界上研究、生产和使用铝酸盐水泥最早、经验最丰富的国家是法国。国外现已开发出Al_2O_3含量从40%～80%的耐高温铝酸盐水泥。如法国的Fondu和Secar系列，美国的Refcon和CA-25，日本的电化Ⅰ型和Ⅱ型矾土水泥、高级矾土水泥和超高强矾土水泥等。

另外，磷酸盐和水玻璃作为非水硬性耐高温胶凝材料也广泛用作耐高温材料的结合剂，本节只作简要介绍。

8.1　水硬性耐高温水泥体系

8.1.1　高铝水泥（铝酸盐水泥）

高铝水泥又称矾土水泥。它的制备、基本水泥性能已在“快硬早强水泥系列”中作了详细介绍，这里重点介绍其耐高温性能。

高铝水泥由于基本不含C_2S水化产物，亦不存在$Ca(OH)_2$，因此不存在600℃左右的结构破坏，具有较好的耐高温性能，其耐火度一般为1 380～1 410℃，是制作一般耐火浇注料的良好结合剂。

和其他某些耐高温铝酸盐水泥一样，高铝水泥也存在中温（800～1 100℃）强度严重下降的问题，一般下降幅度达40%～60%。经研究发现是因为有10%左右进入配位结构、以羟基形态存在的结合水在此温度范围内脱水，使原有晶格完全遭到破坏，而此时，烧结作用尚不明显，新的陶瓷结构比较疏松，从而导致强度下降。为了克服中温强度下降问题，可在配制耐火浇注料时掺入适量磨细的α-Al_2O_3，使之与CaO和CA反应，固相体积分别增大19.6%和12.9%，通过膨胀效应来补偿因脱水而产生的收缩，可减轻或克服高铝水泥中温阶段强度下降的问题。

高铝水泥用作耐火材料结合剂时，其后期强度下降问题可以不予考虑，因为耐火材料一般是经早期（3～7 d）养护后，就进行烘干和热处理，此时水化即中止，其强度是各种温度处理后的强度。但中温强度下降问题必须考虑，并在使用中加以注意。

8.1.2　纯铝酸钙水泥

国外从20世纪50年代就开始研制开发纯铝酸钙水泥，目前广泛使用的有Secar70、Secar80、CA-25、电化高级矾土水泥和电化超高级矾土水泥等。我国于1979年试制成功纯铝酸钙水泥，并制定了技术条件。纯铝酸钙水泥的Al_2O_3含量在72%以上，耐火度可达1 700℃。该水泥为《铝酸盐水泥》标准中的CA-70类。

纯铝酸钙水泥的生产采用CaO > 55%的优质石灰石和Al_2O_3 > 98%的工业氧化铝为原料，要求水泥中杂质含量极少。燃料一般用重油，以避免燃料灰分混入水泥中增加杂质含量。熟料烧成温度约为1 550～1 670℃，熟料升重为700～900 g/L，水泥比表面积为400～500 m^2/kg，当掺加α-Al_2O_3时，比表面积可达500～600 m^2/kg。

纯铝酸钙水泥的主要矿物为CA和CA_2，掺有α-Al_2O_3的纯铝酸钙水泥，Al_2O_3含量可达80%以上，在高温使用时，部分CA_2将和α-Al_2O_3反应，生成高熔点的CA_6，从而提高了水泥的耐火度，表10.2-54是我国纯铝酸钙水泥的主要物理性能。

表10.2-54　纯铝酸钙水泥的主要物理性能

项目		中国纯铝酸钙水泥					Secar80
Al_2O_3/%		70.28	73.0	74.90	80.0	80.10	80.5
Fe_2O_3/%		0.41	0.20	0.32	0.11	0.20	0.15
SiO_2/%		0.14	0.25	0.19	0.22	0.10	0.20
比表面积/$m^2 \cdot kg^{-1}$		432	782	460	600	890	900
凝结时间/min	初凝	100	21	138	276	35	60～105
	终凝	371	101	258	311	79	
W/C		0.38	0.37	0.38	0.39	0.38	0.32
抗压强度/MPa	6 h						16.0
	1 d	45.4	44.1	54.0	29.5	48.1	46.0
	3 d	68.0		72.5	35.8		65.0
	7 d	83.0		87.1			
	28 d	93.7					
耐火度/℃		1 650	1 700	1 700	1 770	1 790	1 770

纯铝酸钙水泥早强性能良好，中温残存强度高，耐火度高，而且由于杂质含量少，抵抗CO、H_2、CH_4等还原性介质的侵蚀能力强。适用于配制高温、高压、还原条件下使用的不定形耐火材料，是高性能耐火浇注料的优质结合剂。

8.2　非水硬性耐高温胶凝材料

磷酸盐和水玻璃是应用较广的非水硬性耐高温胶凝材料。

磷酸盐胶凝材料是由特制的磷酸盐或磷酸作为结合剂，以耐高温固体材料作为集料混合而成，用磷酸盐作胶结剂的有磷酸铝、磷酸镁等，可胶结硅质、铝质、镁质、黏土等材料，配制成不同种类的高温混凝土。用磷酸溶液作胶结剂可制成磷酸铝质、磷酸锆质、磷酸硅质、磷酸镁质等胶凝材料，用途较广。

磷酸盐胶凝材料在常温和一定温度下处理，由于物理化学反应而变成坚硬的石材。磷酸盐胶凝材料聚集了水泥、陶瓷和耐火材料的主要优点，具有可塑性、低温硬化性和耐火度高、耐急冷急热性好等优点。由于高温陶瓷化而具有与陶瓷、耐火材料相似的主要耐高温性能，耐温范围可达1 500～3 000℃。可以经受－30～2 000℃的多次冷热循环破坏，这是普通耐火混凝土及一般耐火材料难以达到的。磷酸盐胶凝材料已在冶金、建材、电力等行业窑炉以及导弹、火箭、航空等工业特殊部位使用。

水玻璃耐高温材料是以水玻璃作胶结剂，与各种耐火集料和粉料按一定比例配制的气硬性耐火材料。

水玻璃胶凝材料主要用于制备耐酸混凝土，配以不同的耐火集料和粉料制成混凝土或制品，具有不同的使用温度。具有常温干燥条件下早强发展快、耐酸侵蚀力强和一定的耐热性及较好的热震稳定性，在各类窑炉上广泛使用。

9　其他特种水泥

9.1　砌筑水泥

砌筑水泥是由活性混合材料或具有水硬性的工业废渣为主要原料，加入少量硅酸盐水泥熟料和石膏经磨细制成的水硬性胶凝材料，它是一种用于砌筑砂浆和抹面砂浆的低标号水泥。因为砌筑砂浆的标号较低，一般均在25～100号的范围，如采用通用水泥（32.5级以上）来配制是不合理的。这是由于当水泥标号大大高于所配制的砂浆标号时，则砂浆中水泥用量太少，为了达到砂浆的和易性，尚需掺入石灰膏或微沫剂等，这不仅增加了配制砂浆的复杂性，而且对通用水泥来说也未能物尽其用，造成浪费。采用砌筑水泥配制砂浆，一般不需石灰膏或微沫剂即可达到理想的和易性，简化了砂浆的配制工艺，也节省了通用水泥。同时，砌筑水泥的主要原料可取自工业废渣，又可获得变废为宝、改善环境的效果。在工业和民用建筑中，用于低标号砌筑砂浆的水泥数量，平均约占总水泥用量的25%～40%，用量较大。世界上许多国家或组织，如美国、波兰、南斯拉夫、加拿大、法国及国际标准化组织等也均有砌筑水泥的标准。根据我国砌筑水泥国家标准GB 3183中规定要求，砌筑水泥强度等级分为12.5级和22.5级。水泥中SO_3含量不得超过4.0%，细度为0.080 mm方孔筛筛余不得超过10%，初凝≤45 min，终凝≤12 h，安定性用沸煮法检验合格。

（1）生产技术要求

生产砌筑水泥的主要原料是活性混合材料，如矿渣、粉煤灰、煤矸石、沸腾炉渣、磷渣、窑灰、沸石等。此外，还需掺入少量碱性激发剂和硫酸盐激发剂。碱性激发剂可采用硅酸盐水泥熟料或石灰，硫酸盐激发剂为各种类型的石膏。砌筑水泥的典型配比为：主要原料∶熟料∶石膏＝（65～80）∶（15～30）∶（3～5）。

砌筑水泥的粉磨工艺，可以采用混合粉磨，也可采用分别粉磨或部分分别粉磨。对于易磨性差别较大或物料粒径差别较大的，宜采用分别粉磨或部分分别粉磨的方式。水泥的粉磨细度，应根据不同的原料有不同的要求。对于粉煤灰、煤矸石、沸腾炉渣等较易磨的原料，水在5%以下，水泥比表面积一般都应达到500 m^2/kg左右或更高。对于易磨性相近的原料，水泥比表面积控制在300 m^2/kg以上即可。

（2）水泥的性能

砌筑水泥除了标号较低外，其他性能如凝结、安定性等均与通用硅酸盐水泥的要求类似。其初凝一般为3～5 h，终凝一般为6～7 h。此外水泥密度较小，一般为2.2～2.6 g/cm^3。采用砌筑水泥配制砂浆，可根据水泥标号来确定灰砂比。砌筑水泥干缩小，砂浆抗冻性良好。

采用水中、水空联合（水中28 d后置于空气）和空气三种养护条件，对砌筑水泥配制的砂浆进行了长期强度试验，试验结果表明，砌筑水泥的砂浆在水中养护的强度最高。在经过28 d水中养护后再移入空气时，在2～4个月内强度发展仍正常，并高于水中养护的强度，但继续在空气中时，强度发展缓慢，甚至不再增长。开始就置于自然空气中不经水中养护时，早期和后期强度均大大低于水中和联合养护的强度。因此，砌筑水泥与通用水泥一样，配制的砂浆早期必须充分地浇水保潮养护。

砖石砌体强度是砖石结构承载能力的主要标志之一，也是砖石结构设计计算的基础依据。采用砌筑水泥配制的砌体强度均符合规范要求。

9.2　低碱度水泥

玻璃纤维增强水泥复合材料，简称GRC，是将具有较高抗拉强度的玻璃纤维与较高抗压强度的水泥相复合的材料。然而，普通硅酸盐水泥水化时析出大量的氢氧化钙，其碱度pH值达12.5，而普通玻璃纤维的耐碱性较差，将此两种材料复合在一起，其中的玻璃纤维经不长的时间便会被腐蚀变脆，丧失其强度，达不到预期的效果。为此，提出防止纤维侵蚀的三条途径，即采用水化时析出少量或不析出$Ca(OH)_2$的低碱度水泥；提高玻璃纤维骨架的化学稳定性；将玻璃纤维进行被覆隔离。经过多年的努力，目前防止纤维侵蚀的三条途径都有了较大的进展。

在国际上，前苏联、美国、英国、日本等国对低碱度水泥进行了研究和开发。我国以中国建材研究院为主自1978年开始了这一研究工作，并于1979年研究成功Ⅰ型低碱度水泥，通过加速试验及较长时间的室外试验，证明其与玻璃纤维复合具有极好耐久性，是制造GRC的优良选材。由于采用了抗碱玻璃纤维与低碱度水泥相匹配的“双保险”的技术路线，推动了我国GRC的发展，使我国在解决GRC的耐久性这一关键技术上处于国际先进地位。

1）水泥生产要求　低碱度水泥是以硫铝酸盐水泥熟料和硬石膏按一定比例配料经粉磨而成。硫铝酸盐水泥熟料的矿物成分主要包括无水硫铝酸钙、硅酸二钙和硫酸钙。水泥的粉磨细度应根据生产GRC工艺来具体确定。一般的喷射工艺水泥应磨细一些为好；如采取抄取工艺，为防止水泥的流失则适当粗一些为好。此外，为调整低碱度水泥的某些性能也可以掺入矿渣、粉煤灰、沸石、外加剂等。

2）水泥性能　低碱度水泥凝结较快，初凝和终凝间隔时间短，一般初凝20～30 min，终凝25～40 min；早期强度较高，3 d强度为25～35 MPa，达到28 d强度的60%～70%，具有微膨胀性，28 d线膨胀率小于0.1%，且已基本稳定。其主要物理性能见表10.2-55。

表 10.2-55 低碱度水泥的主要物理性能

水泥编号	比表面积/$m^2 \cdot kg^{-1}$	标准稠度/%	凝结/min		抗压强度/MPa				线膨胀率/10^{-5}			
			初凝	终凝	3 d	7 d	14 d	28 d	3 d	7 d	14 d	28 d
1	582	21.8	22	32	28.0	30.3	38.0	44.2	68	84	95	98
2	580	22.0	20	40	32.5	39.5	47.2	51.5	66	88	95	98

对低碱度水泥的耐久研究表明：放置在水中养护一年的低碱度水泥净浆试体，水化产物钙矾石没有发生变化，但放置在一定湿度空气中的试体则发生碳化。根据在相对湿度为90%的 CO_2 气氛中加速碳化 7 d 的试验结果，虽然钙矾石 9.8 A 的X射线衍射特征峰消失，出现了 7.6 A的石膏特征峰，说明钙矾石已分解，但碳化后水泥石的总孔隙率下降，结构较碳化前更为致密，强度并不降低。

需要注意的是，低碱度水泥的耐热性较差。如硬化水泥浆体经 120℃加热 1 d 或 300℃加热 6 h，其强度下降 50%左右，但继续延长加热时间强度不再降低。一般认为这是由于钙矾石在 60～80℃时即开始脱水，发生晶型转变而使结构破坏所致。

3）玻璃纤维增强低碱水泥的耐久性能　将玻璃纤维浸入水泥浆液中，用加温的方法以加速玻璃纤维的浸蚀过程，根据纤维浸泡前后纤维强力的变化作为衡量低碱度水泥与玻璃纤维的匹配及GRC制品的耐久性的主要指标之一。

首先，测定不同水灰比下水泥浆体滤液pH值的变化。自 1 d 至 28 d，水灰比为 10:1 时低碱度水泥和硅酸盐水泥的pH值分别为 9.8～10.0 和 12.7～12.8，而水灰比为 0.72 时二者的 pH 值分别为 9.4～10.8 和 13.2～13.5。可见低碱度水泥的 pH 值较硅酸盐水泥要低得多，这就使水泥介质对纤维的侵蚀大大降低。

通过对水泥浆液浸泡玻璃纤维，并在 50℃下加速对比试验及玻璃纤维增强低碱度水泥小板的 50℃加速试验的综合评价，结果证明低碱度水泥与抗碱纤维复合，纤维经 1 年的强度保留率一直在 90%以上，而对应的硅酸盐水泥与抗碱纤维复合，纤维经30 d其强度开始迅速衰减，至 1 年时其强度保留率降至 10%以下。对长期放置室、内外的玻璃纤维水泥小板 50℃试验后的强度变化的研究也发现了相同的规律。

试验室及实际应用均表明，用抗碱纤维增强低碱度水泥是一条“双保险”的技术道路。根据GRC加速老化和自然老化的对比试验结果，经计算预测，它的耐久性按强度半衰期估算可以超过100年。

4）低碱度水泥的应用　由于玻璃纤维增强水泥强度高、韧性好，可制成表面丰富多彩的薄壁制品和构件，因而我国GRC的发展十分活跃，每年约有 $60 \times 10^5 m^2$ GRC板投入市场。GRC制品的制作工艺有直接喷射法、喷射真空脱水法、喷射连续生产、喷射振动浇注、预拌压制法、预拌挤出法、注浆法、铺网法、抄取法、连续缠绕法等。制品种类包括复合外墙板、抄取平板、折板、空心板、阳台拦板、永远性模板装饰板、通风道、半波瓦、盒子卫生间、仿瓷浴缸、活动房、温室骨架、沼气池、牧场围栏立柱、粮仓、太阳灶壳等。

9.3 石膏矿渣水泥

石膏矿渣水泥是一种以粒化高炉矿渣为主要原料，以石膏为硫酸盐激发剂和以熟料或石灰为碱性激发剂的少熟料或无熟料水泥。由于它是以硫酸盐激发为主，故在国外又称硫酸盐矿渣水泥（sulfated slag cement）或超硫酸盐水泥（supersulfated cement）。该水泥在德、英、法、比利时等国均制定有国家标准，并成功地用于水工建筑、海港及工业和民用建筑等工程。该水泥具有良好的使用性能，且生产工艺简单，成本低，能充分利用工业废渣，属节能水泥的一种。

1）生产技术要求　石膏矿渣水泥的主要原料是粒化高炉矿渣，它应符合国家标准GB 203 的要求。一般地，矿渣成分中希望CaO和Al_2O_3 含量高，以利于其潜在胶凝性的发挥。石膏最好采用天然硬石膏，SO_3 溶出速度适中。碱性激发剂以采用熟料为佳，石灰虽也可用，但对生产控制及水泥性能均不如熟料。生产石膏矿渣水泥的配比选择，是能否获得较好强度的关键，其中尤其是碱性激发剂掺加量是否合适，更为重要。一般情况下，石膏掺加量可控制在 15%左右，熟料掺加量在 5%左右，若采用石灰时则掺加量约 1%～2%即可。碱性激发剂掺加量变化时，与水泥强度有密切的关系。掺量过多或过少均对强度不利。还需注意的是随着矿渣成分不同，熟料的最佳掺加量应有所不同。水泥的粉磨细度一般应达到 400～500 m^2/kg。生产中比表面积的控制范围要视矿渣活性好坏和要求的水泥标号而定。在水泥粉磨工艺方面，由于原料中矿渣和石膏的易磨性相差较大，宜采用分别粉磨或部分分别粉磨方式。

2）水泥性能　石膏矿渣水泥具有正常的凝结时间，一般初凝 2～3 h，终凝 3～4 h；强度较其他少熟料或无熟料水泥为高。石膏矿渣水泥还具有良好的抗渗性，其抗渗标号一般可达 S_{12} 以上；抗硫酸盐侵蚀性方面，石膏矿渣水泥浆体由于液相碱度较低，而且基本不含水化铝酸盐，加上其密实性好，故抗硫酸盐侵蚀性特别好，其 3 个月的耐蚀系数一般在 1.0 以上。水化热特别低也是石膏矿渣水泥的主要特点之一，因此，它能适用于水工建筑等大体积混凝土。其他性能如石膏矿渣水泥的抗冻性、钢筋锈蚀性能、胀缩性等均与普通水泥或矿渣水泥类似。

3）水化与硬化　石膏矿渣水泥水化时，产生的主要水化产物是钙矾石和低碱性水化硅酸钙凝胶。钙矾石的生成与水泥液相中CaO浓度有密切的关系。研究证明石膏矿渣水泥在不同碱度下水化时，产生的强度明显不同。当碱度适当时，符合钙矾石的形成条件，溶在液相中的较多的低钙铝酸盐将与石膏和$Ca(OH)_2$ 作用，在液相中较快地析出钙矾石，填充在固体颗粒间有空隙的位置（气孔或液相存在的地方），故不会引起膨胀，而会加强水泥石的密实性和提高强度。同时由于矿渣中铝酸盐被大量地溶出和消耗，使其中的硅酸盐也随着溶出和水化。正是由于这一系列互相促进、相互影响的过程，造成碱度适当的石膏矿渣水泥，具有较高的强度和体积稳定的特点。

4）应用注意事项　石膏矿渣水泥混凝土在生产控制上要求较严，在使用时要求加强养护，否则易引起“表面起砂”的现象，这是以硫酸盐激发为主的少熟料或无熟料水泥易产生的现象。引起“起砂”的原因，简单地说，主要是由于这类水泥碱度较低，混凝土或砂浆表面水泥浆体中的少量$Ca(OH)_2$ 易受空气中CO_2作用生成$CaCO_3$，从而使面层的水泥

浆体碱度降低而失去或降低了对矿渣的碱性激发作用所致。在正常的生产和施工条件下，并不会产生“起砂”，只有在水泥的碱性激发剂掺量过少或水泥已风化以及施工中混凝土的用水量过大或保潮养护不足等原因下，才会引起“起砂”现象，这一点在工程应用中应予以重视。

9.4　碱矿渣水泥

碱矿渣水泥（简称ASC）是以粒化高炉矿渣（或其他同类材料）为主要原料，用NaOH、Na_2CO_3 或水玻璃等碱性材料作为激发剂制成的一种水硬性胶凝材料。它具有特别高的强度，良好的抗渗性、耐蚀性、抗冻性等，是一种新型的低成本节能型胶凝材料。20世纪60年代前苏联首先研究成功，70年代以后在前苏联、波兰、罗马尼亚、德国等国家逐渐进行工业性生产，并应用于实际工程，如制造预制构件、砌块以及现场浇筑的民用和工业建筑、海港工程、道路工程等。这些工程已有30年以上的实际使用考验，效果良好。我国自60～70年代开始ASC的研究，并在北京市生产加气混凝土制品和建筑中应用了ASC砂浆，使用效果良好。然而，由于我国对于ASC的研究水平所限，ASC尚未能广泛推广生产和应用。

1）生产技术要求　生产ASC的原料，主要是粒化高炉矿渣和碱性激发材料两种组分。其他具有潜在水硬性的工业废渣，如磷渣、含钛矿渣、锰铁矿渣、赤泥、增钙液态渣等，均可用来替代或部分替代粒化高炉矿渣生产ASC，甚至具有弱水硬性的钢渣也可用来代替部分矿渣生产ASC。因此，生产ASC的主要原料，具有广阔的来源。生产ASC的碱性激发材料，通常采用纯碱 Na_2CO_3、烧碱 NaOH、水玻璃或固体Na_2SiO_3。其中NaOH具有很强烈的吸湿性，故不便与矿渣共同粉磨生产ASC，只能在工地现场或制品厂与磨细的矿渣粉混合制成混凝土或砂浆。水玻璃属于液体，也只能在工地现场或制品厂拌制混凝土或砂浆。用于ASC的水玻璃模数一般采用0.5～2.5，但以1.0～2.0为宜，相对密度以1.3左右为宜。固体的Na_2CO_3 和Na_2SiO_3 可与矿渣共同粉磨成ASC，水泥或矿渣粉比表面积一般控制在300～400 m^2/kg。碱性组分以Na_2O计约为矿渣质量的3%～6%为宜。若用固体水玻璃或其他固体碱性材料与矿渣共同粉磨生产ASC，水泥包装必须严格密封，否则易吸湿或炭化而变质。

2）水泥混凝土性能　ASC水泥混凝土具有较高的强度，在一般混凝土工艺条件下配制的混凝土，28 d抗压强度可达50～70 MPa，1年可达70～100 MPa。ASC除了用来配制普通混凝土外，还可生产出强度为100～160 MPa的重混凝土和强度为25～70 MPa的轻质混凝土。ASC不但适于自然养护，也适于蒸汽养护。蒸养条件下ASC混凝土的早期强度发展很快，1 d可达20～35 MPa，3 d可达65～75 MPa，且长期强度良好，5～10年的混凝土强度可增长1.7～1.8倍。表10.2-56所示为NaOH和Na_2SiO_3激发作用下ASC水泥的强度性能。

ASC水泥石结构十分致密，故用其配制的混凝土抗渗性和抗侵蚀性能良好，抗渗指标可达1～3 MPa，抗冻性能可达300～1 000次冻融循环。

表10.2-56　NaOH和Na_2SiO_3激发作用下ASC水泥的强度性能

ASC组成	抗压强度/MPa		
	3 d	7 d	28 d
矿渣:水玻璃＝92:8	66.7	75.0	80.9
矿渣:NaOH＝96:4	27.9	30.3	39.2

注：水玻璃模数为1.18，Na_2O含量为43%；在矿渣中掺8% Na_2SiO_3，形成的NaOH约等于在矿渣中掺加4%NaOH。

3）碱激发机理　矿渣是潜在水硬性材料，它在碱性激发下，具有水硬性并产生强度。碱激发作用的实质是由于OH^-使矿渣玻璃体结构中的硅铝氧键羟基化而断裂，从而使玻璃体网状结构解体，形成稳定的水化硅酸钙和水化铝酸钙，在有$CaSO_4$ 存在的条件下，则还生成钙矾石。碱激发剂的活性规律为：水玻璃＞水泥熟料＋硫酸盐＞水泥熟料＞氢氧化钙＋石膏＞氢氧化钙＞石膏。

这一活性排序与溶液的碱度或pH值有关。如NaOH的碱性比$Ca(OH)_2$ 的碱性强，$Ca(OH)_2$ 饱和溶液的pH值为12.45，而NaOH饱和溶液的pH值为13.5，使后者对矿渣玻璃体结构解体的作用较前者大得多，从而提高了水化速度，表现为强度的大幅度提高。当采用水玻璃作碱性激发剂，ASC强度比采用NaOH或Na_2CO_3 时高得多，这是由于Na_2SiO_3 不仅提供NaOH，而且还提供活性SiO_2，生成C-S-H凝胶，而且它本身是胶体，可填充孔隙使水泥石密实，这种复合作用的结果使其强度大大提高。

4）应用注意事项　碱矿渣混凝土的加水量按矿渣质量计一般为0.35～0.42。这种混凝土一般凝结较快（尤其是当水玻璃模数较高时），通常需加入硼酸盐或磷酸盐缓凝剂。在某些需速凝的工程中使用时，则需加入少量普通水泥、铝酸盐水泥或石膏等以加速凝结。

ASC的干缩性较差，尤其是在空气中收缩值更大，这是它的一大缺陷，应用时是应加强养护，并配合一些补偿收缩的技术措施。

ASC中含有相对较高的Na_2O，当混凝土中存在活性骨料时，它是否会引起碱骨料反应，是一个令人关注的问题。尽管目前这一问题尚无定论，但在使用ASC时必须对此予以高度重视。

此外，生产和使用时应尽量避免强碱对设备及操作人员的腐蚀。

9.5　防辐射水泥

随着原子能科学的迅速发展，以及放射性同位素在国民经济各部门的广泛应用，人身防护问题日益突出，因此研究开发和正确选用防护材料也愈加重要。

在原子辐射中，主要有α、β、γ和中子等四种射线，其中α、β两种射线穿透力较弱，易于防护；而γ射线和中子射线都具有对物体强烈的穿透能力，防护就比较复杂。根据辐射与物质作用的基本原理，要有效地减弱γ射线必须尽可能地增加重元素的数量，即提高材料的相对密度或密度；而要减弱中子流，则主要依靠增加材料中的轻元素来达到。

国内外大量研究和应用结果表明，用于核射线屏蔽的材料主要有金属、特种合金及混凝土等。其中混凝土材料能兼含较重、较轻的元素，具有防混合辐射的功能，且它施工方便，又能加工成异形结构并具有良好的机械强度，因此是一种有效而经济的防辐射材料。具有良好防辐射性能的混凝土和胶砂的获得，主要来自集料和胶结材料两方面。由于混凝土中集料所占比例远比胶结材料为多，因此各国制备防护混凝土首先很重视集料的选择。根据不同使用条件，适当调整集料中轻重元素含量以满足不同的使用要求。为了获得更为优良的防辐射混凝土，许多国家进行了不少防辐射水泥的研究工作，有的已付诸少量生产与使用。

我国在20世纪60年代初，由中国建筑材料科学研究院先后研制成功防γ射线的钡水泥和防中子的含硼水泥，并有少量生产。用此种水泥选择适宜骨料配制成的特种混凝土，在实际的防护工程中使用，已取得了一定成效。

9.5.1　钡水泥

钡水泥是以BaO代替常规硅酸盐水泥中的CaO配料，烧制所得熟料中加入适量的石膏共同粉磨而制成的一种特种水

硬性胶凝材料。它是一种优良的防护射线的水泥，不仅其普通建筑性能可达到普通水泥要求，而且具有高相对密度的特点，能保证水泥混凝土有较好的防γ射线穿透性能。

(1) 生产工艺

钡水泥生产工艺流程与普通硅酸盐水泥的干法生产流程相同，但其主要生产原材料为重晶石和黏土。重晶石要求：$BaSO_4>88\%$，$SiO_2<9\%$。将原料分别破碎粉磨至要求细度，以质量比配合，经混合均匀成为生料，然后在 1 500～1 600℃温度下煅烧至部分熔融，冷却后即成钡水泥熟料，再加入适量二水石膏粉磨至一定细度就成钡水泥、一般粉磨细度控制在比表面积 350～450 m^2/kg。

硅酸盐系统钡水泥发挥水硬性的主要矿物是$3BaOSiO_2$，为此在烧成可能的条件下熟料中BaO/SiO_2 比值宜偏高控制。适宜的烧制熟料成分范围为：BaO 79%～81%，SiO_2 14%～16%，$Al_2O_3<4\%$、$Fe_2O_3<2\%$。一般BaO/SiO_2 控制在 5.40～5.56 之间。

(2) 水泥混凝土性能

钡水泥密度较大，可达 4.5～5.2 g/cm^3，水泥标号有 325 和 425。用钡水泥配制的重混凝土容重可达 3 500～3 800 kg/m^3，混凝土等级达 C20～C40，混凝土均匀性密实性都较好，并具有较好的防γ射线特性。该水泥凝结时间较快，初凝 20～30 min，终凝 40～60 min，早强性能较好，3 d 抗压强度 26 MPa 以上，达 28 d 强度的 65%以上，28 d 可达 40～50 MPa。

钡水泥配制的混凝土，早期强度增长较快，其中钡水泥砾石混凝土抗压强度 28 d 可达 40 MPa，如表 10.2-57 所示。钡水泥混凝土所用骨料的最大粒径为 20 mm 时，其抗拉强度与钢筋黏结力后期增长不大，当抗拉强度与抗压强度比值在 1/14 以下时，比普通水泥混凝土（1/14～1/8）小，黏结力系数在 0.09～0.11 之间，与普通水泥混凝土相同。在热稳性与导热性方面，由于钡水泥水化产物 $BaO\cdot SiO_2\cdot 6H_2O$ 及 $Ba(OH)_2$ 水化物在 100℃时大部分脱水，强度显著降低，因而具有混凝土热稳定性较差的缺点。此外，钡水泥混凝土热传导系数较硅酸盐水泥的混凝土低一些，但不妨碍钡水泥在不受热（<60℃）的工程上使用。其他性能，如钡水泥重晶石混凝土干缩率不大于 -3×10^{-4}，比普通水泥混凝土干缩率小。钡水泥混凝土的抗压静弹性模量值比普通混凝土稍高。此外，钡水泥混凝土和钡水泥重晶石砂浆的抗冻性能较好，可达 M100。

表 10.2-57　钡水泥混凝土的强度性能

混凝土类别	配合比 水泥:细集料:粗集料	水灰比	坍落度/mm	抗压强度/MPa				
				1 d	3 d	7 d	28 d	90 d
钡水泥 砾石混凝土	1:1.3:3.0	0.32	15	16.4	26.5	32.9	40.5	41.4
钡水泥 重晶石混凝土	1:1.8:2.8	0.28	5	26.4	40.5	47.9	51.3	60.9
普通水泥 重晶石混凝土	1:2.7:4.2	0.45	5	11.7	20.7	29.9	48.5	54.7

(3) 钡水泥混凝土防γ射线特性

钡水泥防γ射线性能见表 10.2-58。对γ粒子能量为^{60}Co 1.33 兆电子伏特和^{137}Cs0.661兆电子伏特的γ射线，钡水泥砾石混凝土较硅酸盐水泥砾石混凝土线吸收系数提高 32%～36%，半厚度降低 24%～27%；钡水泥重晶石混凝土较硅酸盐砾石混凝土线吸收系数提高 77%～95%，半厚度降低 43%～49%，而钡水泥铁珠混凝土较硅酸盐砾石混凝土的线吸收系数提高 150%～167%，半厚度降低 60%～62%。

表 10.2-58　钡水泥对γ射线的吸收性能

混凝土类别	^{60}Coγ射线穿透结果			^{137}Csγ射线穿透结果			堆密度 $/g\cdot cm^{-3}$
	线吸收系数 μ/cm^{-1}	半厚度 /cm	相对半厚度	线吸收系数 μ/cm^{-1}	半厚度 /cm	相对半厚度	
525 OPC 砾石混凝土	0.067	10.28	100	0.096	7.25	100	2.327
钡水泥 砾石混凝土	0.087	7.82	76.1	0.131	5.27	72.7	2.519
钡水泥 重晶石混凝土	0.119	5.82	56.6	0.187	3.70	51.0	3.314
钡水泥 铁珠混凝土	0.179	3.87	37.6	0.240	2.88	39.7	5.239

注：1. 线性吸收系数 μ 的物理意义：μ 的倒数 $1/\mu$ 表示物质吸收单位能量所需要的厚度，一般叫粒子自由程。
2. 半吸收厚度是使辐射强度减弱一半所需要的厚度（D），$D=0.693/\mu$。

(4) 应用

钡水泥可配制均匀性、密实性较好的重混凝土，它除具有一般混凝土的物理力学性能外，由于它的相对密度大而有优良的防γ射线能力。在一定使用条件下，钡水泥的热稳定性差导热性较小的缺点，可以完全避免。钡水泥重晶石混凝土可用于放射性同位素应用上的防护设施，如防护墙、储源室、活动防护屏蔽等以及原子反应堆外壳低温部分。另外，对防护层的厚度有一定限制的工程，钡水泥则比普通水泥显得优越。在北京某医院γ射线的生物屏蔽层和某医院回旋加速器的生物屏蔽层，使用效果良好。

9.5.2　含硼水泥

根据辐射与物质作用的基本原理，减弱中子流应主要依靠增加材料中的轻元素来达到。业已证明，硼是最优良的慢化中子吸收材料，它既可以硼化物或硼矿石的形式作为混凝

土的集料或水泥的混合材料，也可将含硼原料直接加在生料中烧成含硼熟料而制成水泥。我国是采用以铝酸盐水泥为基础，掺加经过煅烧的硼镁石、天然硬石膏混合粉磨制成含硼水泥。其制造工艺简便，成本不高，水泥混凝土基本性能良好。此外，含硼水泥水化物中结晶水含量（即氢含量）较高，用这种水泥配制的混凝土对中子的慢化和热中子的吸收以及俘获γ射线均有显著效果。

(1) 生产技术要求

选用高铝水泥熟料加入适量经过煅烧的硼镁石及天然硬石膏，按一定质量比配合并粉磨至一定细度而成。水泥中B_2O_3和SO_3含量约8%。高铝水泥熟料的强度标号要大于425；煅烧硼镁石控制烧失量小于2%，B_2O_3含量大于20%，煅烧温度控制在800～1 000℃。

(2) 水泥混凝土主要物理性能

含硼水泥凝结时间正常，胶砂抗压强度为40～50 MPa；水泥水化物结晶水含量，远优于硅酸盐水泥。如含硼水泥水化物含水量在常温下为26%左右，100℃时为15%左右，与高铝水泥基本相当，而通用硅酸盐水泥则分别为18%和10%左右。

含硼水泥混凝土具有早强性，混凝土1 d抗压强度可达到28 d的70%～90%，抗拉强度达到50%～80%，如表10.2-59所示。含硼水泥配制的砾石混凝土及重晶石混凝土的钢筋黏结力和抗静弹性模量，均较使用同样集料的普通水泥混凝土为高。含硼水泥砾石混凝土膨胀收缩小，抗冻、抗渗性好。含硼水泥重晶石混凝土热稳定性较好，在300℃以内强度基本不变，如表10.2-60所示。此外，含硼水泥砾石混凝土的热导性比普通砾石混凝土及重混凝土稍好。总的来看，含硼水泥混凝土后期强度稳定上升，耐久性优良。某些性能还优于普通水泥混凝土。

(3) 防辐射特性

含硼水泥混凝土防辐射特性可通过混凝土的容重、对^{60}Coγ射线的吸收、结晶水含量和硼元素含量来表征，并与普通水泥混凝土作对比。表10.2-61所示为含硼水泥及普通水泥混凝土防辐射特性表征参数。由表中结果可知，含硼水泥混凝土的容重及对γ射线的吸收和同集料普通水泥混凝土基本相同，但从含硼水泥混凝土具有较高的结晶水和一定的硼含量，不难推断它对快中子的慢化及热中子的吸收和减少俘获γ射线会有明显效果，这是普通混凝土或普通重混凝土所不及的。

表10.2-59 含硼水泥混凝土的抗压强度与抗拉强度

编号	配合比 水泥:砂:石	水灰比	振捣时间 /s	抗压强度和抗拉强度/MPa					
				1 d	3 d	7 d	28 d	90 d	180 d
1	1:1.83:3.93	0.37	150	36.2/2.7	39.0/2.8	43.6/2.7	46.4/3.2	53.2/3.2	55.7/3.7
2	1:1.93:4.20	0.42	90	33.9/2.3	34.9/2.5	38.1/2.5	37.6/2.8	43.1/2.6	52.8/2.7
3	1:2.10:4.50	0.47	60	26.0/1.7	26.7/1.7	26.0/2.0	28.9/2.1	33.4/2.4	41.7/3.0
4	1:2.22:4.75	0.52	50	22.4/1.5	24.5/1.7	26.9/1.7	28.4/2.1	31.9/2.2	39.8/3.1
5	1:2.36:5.00	0.57	50	20.6/1.1	22.1/1.6	24.8/1.6	27.7/2.0	30.7/2.1	—

表10.2-60 含硼水泥混凝土的热稳定性

混凝土类别	配合比 水泥:细集料:粗集料	水灰比	抗压强度/MPa					
			常温	50℃	80℃	100℃	200℃	500℃
钡水泥 重晶石混凝土	1:2.1:4.9	0.45	31.9	29.7	29.7	34.4	34.4	36.1
普通水泥 重晶石混凝土	1:2.7:4.2	0.45	25.4	30.7	32.0	40.4	40.4	28.4

表10.2-61 含硼水泥及普通水泥混凝土防辐射特性对比

混凝土类别	配合比 水泥:细集料:粗集料	水灰比	堆密度 /$g\cdot cm^{-3}$	^{60}Coγ射线吸收		结晶水含量	
				线吸收系数 μ/cm^{-1}	半衰厚度/cm	$kg\cdot m^{-3}$	质量分数/%
硼水泥砾石混凝土	1:2.1:4.5	0.47	2.447	0.138 2	5.012	81.0	3.31
硼水泥重晶石混凝土	1:3.1:4.9	0.45	3.364	0.180 5	3.840	97.6	2.90
硼水泥硼镁砂重晶石混凝土	1:1.9:4.2	0.43	2.983	0.163 1	4.250	181.2	6.07
普通水泥砾石混凝土	1:2.0:4.6	0.50	2.500	0.137 3	5.047	64.8	2.55
普通水泥重晶石混凝土	1:2.7:4.2	0.45	3.319	0.179 8	3.850	80.0	2.49

9.6 氯氧镁水泥

氯氧镁水泥又称索瑞尔（Sorel）水泥、菱苦土水泥或塑性氧化镁水泥等。它是由菱镁矿在800～900℃下烧成的菱苦土或低温煅烧白云石与氯化镁溶液调制而成的一种气硬性胶凝材料。这种水泥具有凝结硬化快、强度高、无需湿养护、收缩小、耐磨性好和具有相当的耐碱、耐有机溶剂、耐普通盐类和硫化物作用等优点。将它与各种有机或无机填料胶结制成的产品统称为菱苦土制品。其制品具有非常好的耐火性，很低的热传导性，较高的抗弯强度和抗压强度。氯氧镁水泥是瑞典学者索瑞尔在1867年发明的。20世纪50年代在我国部分地区曾形成生产菱苦土制品的高潮，如楼板、门窗、擦条、瓦等建筑制品。但是，氯氧镁水泥制品的致命弱点，即抗水性差，此外还有返卤、开裂、挠曲等问题。由于

这些问题没有得到及时解决，使它在建筑上的应用跌入低潮。80年代以来，由于能源、森林资源缺乏和纤维增强复合材料以及装饰装修材料的兴起和发展，国内外许多学者对该水泥的特性和应用开发研究又进入了新的阶段。在美国、前苏联、日本、西德等国，氯氧镁水泥在轻型屋面材料、防火墙体材料、车间地板材料、室内装饰材料方面得到了应用。在我国的华北地区和东北地区，菱苦土轻质墙板、纤维增强菱苦土波瓦、菱苦土室内墙地面装饰面砖、代木包装材料、建筑通风管道等制品得到广泛的开发利用。到目前为止，氯氧镁水泥作为一种胶凝材料，经过改性后重新用作建筑材料是完全可能的。目前作为代木的机电产品包装材料，有着广阔的前景。

(1) 生产技术要求

氯氧镁水泥的原料系由镁质材料和调和剂两部分组成。镁质材料的原料一般指苛性苦土（主要成分MgO）和苛性白云石（主要成分是$MgCO_3$和$CaCO_3$）。苛性苦土的主要原料是天然菱镁矿，苛性白云石的主要原料是天然白云石。菱镁矿的主要成分是$MgCO_3$。我国有极其丰富的菱镁矿资源，仅在东北地区就有占世界储量1/3的菱镁矿，这就为发展氯氧镁水泥提供了资源条件。

镁质材料菱镁矿的煅烧温度约为800～850℃。生产苛性白云石时，应使白云石矿中的$MgCO_3$充分分解，但又要避免其中$CaCO_3$分解，一般控制煅烧温度在650～750℃为宜。

氯氧镁水泥所用的调和剂是氯化镁溶液，氯化镁来源于制盐工业的副产品卤块。用卤块溶于水配制的卤水即为氯化镁的溶液。卤水浓度对氯氧镁水泥的性能有较大的影响。卤水的浓度既可以用氯化镁含量百分比表示，也可以溶液比密度或波美度表示。卤水的波美度与制品强度密切相关，如图10.2-5所示。卤水的波美度在24～32Be之间时制品的强度最高。

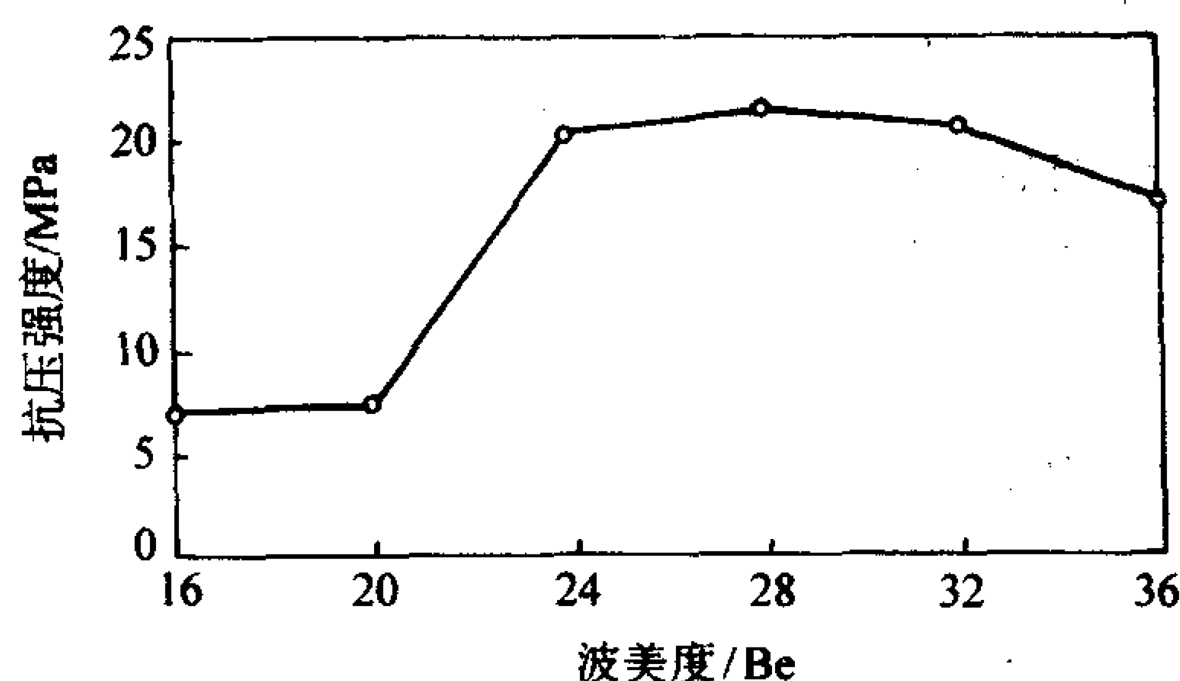


图10.2-5 卤水的波美度与制品强度的关系

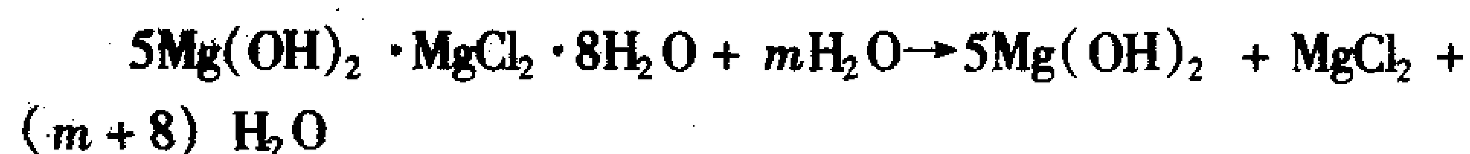
(2) 水泥的性能

氯氧镁水泥在干燥条件下，其凝结硬化快，强度性能较好，水泥净浆28 d抗压强度可达90～100 MPa，28 d抗折强度大于11.8 MPa；当氯氧镁水泥与集料的比例达1:14时，其抗压强度仍可达16 MPa，而同样配比的硅酸盐水泥强度仅为4 MPa。表10.2-62所示为不同MgO和细砂含量的氯氧镁水泥的强度发展规律，其中含锯末15%，颜料5%，粗砂20%。

表10.2-62 氯氧镁水泥的强度发展规律

水泥编号	MgO /%	细砂 /%	抗压强度/MPa			抗折强度/MPa		
			3 d	7 d	28 d	3 d	7 d	28 d
1	60	0	29.8	40.1	51.5	4.6	6.1	7.1
2	50	10	28.5	35.2	47.6	3.9	4.4	6.0
3	40	20	26.1	31.3	47.1	3.2	3.8	5.4
4	30	30	25.0	28.9	39.9	2.8	3.7	5.0
5	20	40	16.5	22.2	29.1	2.0	3.1	4.3

需要注意的是氯氧镁水泥是一种气硬性胶凝材料，它的软化系数低，在流水作用下强度下降，耐水性差，而且存在钢筋锈蚀问题，从而限制了这种水泥的使用。氯氧镁水泥耐水性差是由于氯氧镁水化相的结晶接触点在热力学上的不稳定性和Cl离子的吸湿作用，导致其主要水化产物$5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$（简称518水化相）在水中发生分解，使结构受到破坏。其反应可表示如下：



$$5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O + mH_2O \rightarrow 5Mg(OH)_2 + MgCl_2 + (m+8)H_2O$$

解决这一问题的主要途径有两个，一是改变水泥的水化相组成与比例，使之生成溶解度更小的水化物，如采用活性SiO_2生成一定量的$MgSiO_3$；二是采用外加剂的方法，阻止水进入水泥水化相，从而减少水化相的溶解。如可在水泥中加入某些有机或无机的外加剂，使氯氧镁络合物中氯离子由于外加剂中的离子或基因的作用而稳定在络合物的晶体结构中，或者由于外加剂的存在阻止水进入水泥的水化相，减少氯离子和水分子的接触。无机外加剂有磷酸、磷酸盐、硫酸盐、碳酸盐等；有机外加剂有三聚氰胺树脂、脲醛树脂、呋喃醇单体等。

(3) 氯氧镁水泥的水化与硬化

氯氧镁水泥加水后的水化物晶体在浆体中MgO颗粒之间的充水空间很快长大，晶体相互连生，填充孔隙，最终形成致密的结构。

氯氧镁水泥的胶结作用是由于在MgO和$MgCl_2$水溶液之间发生了化学反应。国内外研究结果表明，常温下其主要水化反应产物为$3Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$（简称318或3型水化相）和$5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$（简称518或5型水化相）。用反应式可表示为：



$$3MgO + MgCl_2 + 11H_2O \rightarrow 3Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$$



$$5MgO + MgCl_2 + 13H_2O \rightarrow 5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$$

上述的水化产物中以518水化相的强度最高，它呈针状晶体，在水泥硬化试体中它们互相交叉搭接成毛毡状的多微孔结构，使水泥具有强度高、弹性好、粘接力强、耐磨等一系列特性。因此，氯氧镁水泥性能的好坏在一定程度上就决定于518相形成的量及其长期稳定性。大量的研究表明，控制$MgO/Mg(OH)_2$的摩尔比在4～6的范围内可获得比较稳定的水化相。

(4) 应用

氯氧镁水泥的主要特点是具有胶凝性、可塑性，并能同有机物较好地结合。氯氧镁水泥胶凝物掺加矿物质的粉末或木质纤维，可制成良好的人造建筑材料、装饰材料、绝热材料，如刨花板、木屑板、人造大理石、磨石板等；氯氧镁水泥胶凝物拌砂石集料或有机纤维、苇筋，则可制作砂浆、混凝土和配筋混凝土制品；氯氧镁水泥胶凝物混合松香皂等发泡剂可制成轻质多孔的混凝土制品；还可作为机电产品的代木包装材料。

9.7 耐酸水泥

各种工业废水和天然水中常常有酸性物质存在，如化工厂废水中就可能有盐酸、硫酸或硝酸存在，许多食品工厂有含醋酸、蚁酸或乳酸的废水排出，而天然水中也会含有浓度很高的CO_2等。这种环境中的混凝土构筑物如果采用普通水泥，由于阳离子交换反应，这些酸性溶液与硬化水泥浆体中Ca^{2+}形成可溶性的钙盐而被水带走，导致混凝土结构破坏。采用耐酸水泥是提高酸性环境中构筑物耐久性的重要措施。

耐酸水泥是最早应用于化学工业的一种耐腐蚀材料，早在20世纪初，就采用磨细的石英砂或毒重石与硅酸钠拌制砂浆制作耐酸涂层。不过，它仅仅依靠硅酸钠溶液吸收空气中的二氧化碳促进硬化，作用极其缓慢，需达数月之久。1925年，德国首先研制成功了化学硬化水玻璃水泥，这种耐

酸水泥至今仍广泛使用。与此同时，以熔融硫磺为主的硫磺耐酸水泥也开始出现。20世纪中叶，高分子化工迅速发展，一批耐蚀性能优良的高分子材料崭露头角，以合成树脂为主要黏结料的耐酸胶凝材料也得到普及。

9.7.1　水玻璃类耐酸水泥

将耐酸填料和硬化剂按适当配比共同粉磨或分别粉磨后再混合成均匀的粉状物料，与适量水玻璃溶液拌匀后，能在空气中硬化，并具有抵抗大多数无机酸和有机酸腐蚀的材料，称为水玻璃耐酸水泥。

（1）生产技术要求

配制耐酸水泥时，各原材料用量范围一般为：粉状填料940～960 g，硬化剂40～60 g，水玻璃用量为每千克干混合物250～350 mL。工程中也采用另一种配料方式，即先确定水玻璃用量，其他成分的用量由耐酸水泥的稠度和水玻璃质量确定。一般，硬化剂氟硅酸钠的用量为水玻璃质量的14%～18%，填料的用量则根据稠度来调整，以使水泥的稠度在7～15 cm的范围内为佳，填料过多过少都对水泥的耐酸性不利。

按照规定配比，将耐酸填料与硬化剂（氟硅酸钠）加入搅拌设备，干拌约2 min；混合均匀后，边搅拌边加入水玻璃，混拌约1 min，直至均匀。制备耐酸水泥时，要进行合适的养护，养护温度一般为18～30℃，温度过高或过低都会导致水泥强度下降，水玻璃耐酸水泥的养护也必须保持适当的湿度。

（2）主要性能

水玻璃耐酸水泥的凝结时间：夏季一般为2～3 h，冬季将延长至5～6 h或更长。水玻璃的模数、相对密度、硬化剂用量及环境温度都对凝结时间有影响。降低水玻璃的模数或提高其相对密度时，凝结减缓，因为水玻璃中氧化钠含量高，硅酸在其中的稳定性增大，不易析出，以至于水玻璃水泥不易凝结硬化；反之，则促进硬化。此外，提高氟硅酸钠的用量或环境温度都有助于加快凝结。

水玻璃耐酸水泥的强度与水玻璃的规格、硬化剂掺量、填料品种及施工养护温度和湿度等多种因素有关。水玻璃模数和相对密度增加，水泥强度相应增加。养护温度过低对水泥强度尤其是早期强度不利，而早期养护温度过高将导致水玻璃失水过快，也会降低强度。

水玻璃耐酸水泥具有优良的耐酸性能，能抵抗大部分有机酸及硫酸、硝酸、盐酸、磷酸等无机酸的腐蚀，对Cl_2、SO_2、SO_3、NO_2等酸性气体及一部分水解后呈酸性的盐有较强的抗蚀能力，也能耐强氧化性酸及高浓度酸的腐蚀。

（3）应用及发展

水玻璃耐酸水泥能抵抗大部分无机酸、有机酸及酸性气体和水解呈酸性的盐的腐蚀，具有足够的机械强度，可制成耐酸的大块混凝土和耐酸构件。因此，水玻璃耐酸水泥广泛应用于各种防腐设备的内衬及设备基础，应用于耐酸设备的勾缝及胶结材料，以及建筑物和构筑物的耐酸防腐层及胶结料；在化工、冶金、造纸、制糖和纺织等工业部门的一般耐酸工程中，可以用作制备耐酸胶泥、耐酸砂浆和耐酸混凝土。

9.7.2　硫磺耐酸水泥

硫磺耐酸水泥是以硫磺、耐酸填料和增韧剂按一定比例熔融混合、浇注成形的热塑性抗腐蚀胶凝材料。硫磺耐酸水泥于20世纪问世，由于其脆性大，收缩大，使用受到限制，直到40年代复合了增韧剂，才克服了这些缺点。我国于60年代初开展了硫磺水泥的研制工作。

1）生产技术要求　我国生产硫磺水泥的配方为：硫磺58%，石英粉40%，聚硫橡胶2%，外加0.5%的环氧树脂。生产硫磺水泥时，先将粉状硫磺加热至130～150℃熔化；在30 min内分批加入已预热至110℃的填料，边加料边搅拌；然后加入聚硫橡胶，继续搅拌20 min；泡沫消失后，升温至170℃，搅拌下保温1 h，即制得硫磺耐酸水泥。

2）主要性能　硫磺耐酸水泥的物理力学性能见表10.2-63。硫磺耐酸水泥结构致密，抗渗、耐水，能耐任何浓度的硫酸、盐酸、磷酸和含量低于40%的硝酸、含量低于50%的醋酸；用石墨或硫酸钡作填料时，可耐氢氟酸和氟硅酸，能耐一般铵盐、氯盐、纯机油和醇类溶剂。但是，硫磺耐酸水泥不耐浓硝酸和强碱，耐热性能也较差，一般使用温度不超过100℃。

表10.2-63　硫磺耐酸水泥的物理力学性能

增韧剂	相对密度	吸水率/%	4 d强度/MPa			黏结力/MPa		使用温度/℃
			抗压强度	抗拉强度	抗折强度	与砂浆	与陶瓷	
聚硫橡胶	2.23	0.56	62.5	5.29	10.2	2.37	1.73	<92
聚氯乙烯	2.17	0.04	62.7	5.05	12.0	1.87	—	<60

3）应用　硫磺耐酸水泥作为浇注型的耐酸胶结料，主要用于化工厂离解耐酸槽的衬砖、防腐地面、地板接缝、固定设备基础欲埋件等；电器工业中用于黏结电磁瓶；铁道部门用于连接混凝土轨枕等构件。硫磺耐酸水泥配置的混凝土结构致密，抗渗、耐水，可用于制作混凝土水管及水池等构件。由于硫磺水泥混凝土硬化快，强度高，不需养护，适用于抢修工程。

硫磺耐酸水泥热稳定性差，不宜用于温度超过100℃的工程。硫磺耐酸水泥含硫磺较多，材料脆性大、易燃，不能用于强烈震动和接触火种的地方。硫磺耐酸水泥也不能用于受强氧化性酸（如含量40%以上的硝酸）、强碱以及能溶解硫磺的溶剂侵蚀的工程。

9.7.3　聚合物耐酸水泥

聚合物耐酸水泥以合成树脂为黏结料，加入固化剂、填料、增韧剂或稀释剂等，经常温或适当升温固化而成。

1）性能　聚合物耐酸水泥的耐酸性主要决定于所用聚合物的性能，见表10.2-64。

2）应用　聚合物耐酸水泥具有良好的耐酸性能，并且能抵抗部分碱、盐和有机溶剂的腐蚀，但是价格偏高，目前主要用作结合层、嵌缝及填补材料，以及黏结材料、密封材料和设备基础覆面等。

表 10.2-64　聚合物水泥耐腐蚀性能

介质名称	黏结料					
	环氧	酚醛	环氧酚醛	环氧呋喃	聚酯	环氧煤焦油
	可耐含量/%					
硫酸	<60	<75	<70	<70	<30	<50
盐酸	<30	任何含量	<36	<30	<30	<30
硝酸	<2	<10	<10	<10	<5	<10
醋酸	<10	任何含量	<20	<10	<50	<20
磷酸	<85	<70	—	—	<50	—
铬酸	<10	<40	<20	<20	<5	<10
氟硅酸	耐	耐	耐	耐	尚耐	—
氢氟酸	不耐	<60	<5	不耐	尚耐	不耐

编写：文寨军（中国建筑材料科学研究院）
王　晶（中国建筑材料科学研究院）

第3章 混　凝　土

混凝土是指由水泥、砂、石和水混合配制而成的人造石材。通常作为要承受荷载的结构材料使用。为了改进混凝土的工艺性能和力学性能，常常加入某些外加剂及矿物掺合料，这些组分逐渐成为现代混凝土中必不可少的第五和第六组分。

混凝土是一种不断发展的材料，硅酸盐水泥混凝土的发展经历了水泥混凝土、钢筋混凝土、预应力混凝土、纤维或聚合物增强混凝土，以至最近的高强、高性能混凝土。20世纪50年代（即二战结束）后，全球经济开始复苏，科技和工业发展日益加快，对水泥及混凝土的需求量越来越大，性能要求越来越高，为了适应这种要求，陆续出现了一些早强混凝土、大坝混凝土、纤维增强混凝土、聚合物混凝土等，称之为“特种”的混凝土。20世纪90年代以后，混凝土技术得到了快速发展，要求建筑用混凝土高强、轻质，具有更高的耐久性和抗渗性，为了适应这种需求，高强混凝土、防水混凝土、补偿收缩混凝土等得到了广泛的推广应用。

混凝土已经成为当今文明社会的重要物质支柱，现代经济和工业的发展与混凝土技术的发展相互促进。混凝土的发展主要遵循复合、高强和高性能三条技术路线。在提高性能、增加品种与扩大应用的相互促进下，混凝土发展成为当代最主要的结构工程材料，也是最大宗的人造材料，根据专家们预测，在今后相当长的时间内水泥混凝土仍将是应用最广、用量最大的建筑材料之一。

1　混凝土原材料

1.1　水泥

配制混凝土时，根据设计混凝土的性能和在环境中使用的要求，选用水泥时必须考虑以下几项因素：①水泥强度等级；②在各种温度、湿度条件下，水泥早期和后期强度发展的规律；③使用环境中水泥的稳定性；④各种水泥的其他特殊性能。

高性能混凝土选择水泥时有更严格的要求，因为高性能混凝土的特点之一是水胶比低，通常为0.38以下，要满足施工性能，水泥用量较大，但为了尽量降低混凝土内部温升和收缩，又应尽量降低水泥的用量。同时，为了使混凝土有足够高的弹性模量和体积稳定性，对胶凝材料总量也要加以限制。根据高性能混凝土的特点，选用的水泥应具有强度高，同时具有良好的流变性，并与目前广泛应用的高效减水剂有很好的适应性，较容易控制坍落度损失。

1.1.1　硅酸盐水泥

典型的硅酸盐水泥的氧化物组成及矿物组成如表10.3-1所示。

表10.3-1　硅酸盐水泥的组成

氧化物组成		矿物组成	
氧化物	含量（质量分数）/%	矿物	含量（质量分数）/%
CaO	62～67	C_3S	30～60
SiO_2	20～24	C_2S	15～37
Al_2O_3	4～7	C_3A	7～15
Fe_2O_3	2～5	C_4AF	10～28
SO_3	1～3		

水泥的性能和它的矿物组成之间存在着一定的关系。在相同细度和石膏掺入量的情况下，硅酸盐水泥的强度主要与C_3S和C_2S含量有关。28 d以前的强度取决于C_3S含量，28 d至6个月间的强度增长与C_2S的含量近似呈直线关系。

C_3S含量高的水泥，早期强度高；反之早期强度要低得多。但C_2S含量高的水泥强度会随龄期不断增长，因此到6个月后强度差值就较小了。到了12个月龄期时，两种水泥的强度几乎相等，而最终强度可能C_2S含量高的水泥还要大一些。

硅酸盐水泥中C_3A和C_4AF的含量比较少，它们对水泥早期强度有一些有利的影响，但可能对水泥的最终强度有负的影响。

有人提出由水泥的矿物组成预言水泥的强度的公式：

$$水泥强度 = a\,(C_3S) + b\,(C_2S) + c\,(C_3A) + d\,(C_4AF)$$

式中，括号内的符号表示该矿物占水泥的质量分数，a、b、c、d分别表示含1%所对应的矿物所分担的水泥石的强度。这样将很容易在制造水泥的时候预测水泥的强度，减少许多常规试验。但实际上，水泥的强度还取决于细度、水灰比、养护条件及龄期等因素。

水泥的矿物组成对水化热的影响则更具有明显的加合性。伍茨（Woods）等人得到如下计算水泥水化热的公式：

$$1\,g水泥的水化热\,(cal) = 136\,(C_3S) + 62\,(C_2S) + 200\,(C_3A) + 30\,(C_4AF)$$

式中，括号内的符号为该矿物含量。

由此可见，调整水泥的组成可以制得不同性能要求的水泥。

水泥的细度、凝结时间和安全性都应符合国家有关标准要求，因为它们都会影响水泥及混凝土的物理-力学性能。

影响水泥强度的因素很多，除了水泥本身的化学组成和细度外，还受砂子或其他集料的颗粒组成、加水量、拌合程度、试验时的大气温度和湿度、密实方法、养护条件、测定强度的方法及试件龄期等因素的影响，所以为了能评价水泥的强度性能及不同水泥之间的可对比性，许多国家都定有水泥强度检验标准方法，详细规定了水泥强度检验的技术条件。

1.1.2　其他各种类型的硅酸盐水泥

在粉磨熟料时掺入混合材或外加剂、改变粉磨细度等可得到不同性能和用途的水泥。在粉磨硅酸盐熟料时掺入适当量的混合材可以制得如下几种主要的水泥：普通硅酸盐水泥、火山灰质硅酸盐水泥、粉煤灰硅酸盐水泥。

含混合材的硅酸盐水泥的水化过程较硅酸盐水泥复杂。火山灰和粉煤灰中含有的活性氧化硅和氧化铝能和硅酸盐水泥水化析出的氢氧化钙结合，形成具有胶凝性的物质。粒状高炉矿渣在氢氧化钙存在的条件下，也能激发其潜在的水硬性能。所以这些水泥特别适宜于蒸汽养护。

含混合材硅酸盐水泥早期强度一般比硅酸盐水泥低，但在潮湿的环境中，后期强度增长较大。它们抗硫酸盐侵蚀和抗海水侵蚀性能均优于硅酸盐水泥。火山灰质硅酸盐水泥水化热比较低。

1.1.3　矾土水泥

矾土水泥中的矿物组成不像硅酸盐水泥那样被人们所熟知，但许多研究表明，可能是以低碱性铝酸钙CA（CaO·

Al_2O_3）和 $C_{12}A_7$（$12CaO\cdot7Al_2O_3$）为主。此外，还含有 C_2S。在低温时，矾土水泥浆中形成水化铝酸一钙，而在20℃左右时，出现水化铝酸二钙和铝胶，在更高的温度下，则转变成立方体的水化铝酸三钙和大颗粒的 $Al_2O_3\cdot3H_2O$ 晶体。矾土水泥在高温下或后期强度的降低与这些晶型的转变有关。C_2S 水化形成 CSH_x，所放出的石灰在与氧化铝反应后重又消失。因此，矾土水泥只宜在较低的温度下养护和使用，在高于30℃的条件下强度将显著降低。

矾土水泥硬化快，早期强度高。在常温下，一天的强度可达最高强度的80%，三天达到100%。水化时固相体积较硅酸盐水泥大得多，因而制得的混凝土较致密，不透水，抗冻性较好，可用于抢修工程和冬季施工工程。

实践证明：矾土水泥在抗硫酸盐和抗海水侵蚀方面具有其他建筑水泥不能比拟的优越性能。在1916年，法国曾用矾土水泥在含有石膏的土壤地区建筑铁路工程，得到了满意的结果。

矾土水泥还适用于配制耐火混凝土，其耐高温的程度与所用耐火集料有关。当用含氧化铝40%以上的碎耐火砖集料时，所配制的混凝土可在1 300～1 500℃的温度下稳定。用普通集料时，耐火混凝土使用温度达900～1 000℃；用特殊集料时，耐火混凝土的使用温度达1 400～1 600℃。

矾土水泥和耐火集料配制混凝土，开始时按一般的方式硬化，强度的发展靠水硬性胶结。当暴露于高温时，这种胶结作用逐渐减弱，在900℃时达到最低值。但是，根据集料的种类，大约从700℃以上起，借助于水泥与细集料间的固相反应，一种瓷性胶结作用开始发展，并且随着温度升高而加强，因而在高温下得到较高的强度。

1.2 集料

1.2.1 集料的作用和类别

集料是混凝土的主要组成材料，它占混凝土总体积的3/4以上。集料在混凝土中有技术和经济上的双重作用。在技术上，集料的存在使混凝土比纯水泥浆具有更高的体积稳定性和更好的耐久性；在经济上，它比水泥便宜得多，作为水泥的廉价的填充材料，使这种建筑材料成本低廉。

混凝土的集料通常包含有从零点几毫米至几十毫米，甚至更大的粒径。一般把0.135～5 mm粒径的集料称为细集料，例如砂子等。把粒径大于5mm的集料称为粗集料，例如碎石等。根据集料的容重，可分为普通集料（用以配制普通混凝土，如砂、碎石、卵石等）、轻集料（用以配制轻集料混凝土，如浮石、陶粒等）、重集料（用以配制特殊用途的防护混凝土，如重晶石等）。

人工破碎的粗集料称为碎石，自然风化形成的粗集料称为卵石。这类集料除颗粒形状、大小、表面状态是由加工条件或自然条件决定外，其他性能如化学成分、矿物组成、岩石特征、相对密度、硬度、强度、孔结构等均取决于原来的母岩。

由工业化生产的集料称为人工集料，它们一般总是比普通集料更轻，或者更重，可以用以配制轻集料混凝土或特重混凝土。

1.2.2 集料的主要技术性质

(1) 集料的强度和弹性模量

集料的强度应高于混凝土的设计抗压强度，这是因为在承载时集料中的应力大大超过混凝土的抗压强度。混凝土破坏时，如发现许多集料被压碎，说明这种集料的强度低于混凝土的名义抗压强度。

从耐久性意义上说，强度中等或适当低的集料更适合配制混凝土。因为过强、过硬的集料价格稍高，还可能在混凝土因温度或湿度的原因发生体积变化时，使水泥石受到较大的应力而开裂。

岩石的抗压强度和弹性模量取决于它的组成和结构，并随其风化的程度而有很大的差别。坚实致密的岩石，其抗压强度平均可达200 MPa以上，但大多数集料岩石的抗压强度都在80 MPa左右。

岩石饱和状态下与风干状态下的极限抗压强度之比称为软化系数，该值表示岩石的软化效应，是判定岩石耐久性的指标之一。

混凝土受压时，大量的集料处于受折、受剪状态，所以为了更接近实际地反映集料实际受力情况，常用压碎试验表示集料的力学性能，即将一定粒级（如10～20 mm）的干燥集料装在一个圆筒形模内，按规定的方法捣实，然后装上压头，在压力机上进行压碎试验。在各国的现行标准中，有两种不同的表示压碎值的指标，一种是以一定的加荷速度加至规定的荷载后，倒出经压碎的集料，筛除小于1/4试样下限尺寸（如2.5 mm）的部分，然后用筛余重量与原试样重量之百分比作为压碎值指标。另一种是以达到10%压碎值时的荷载表示，这种表示指标是考虑到某些压碎值超过25%～30%的脆弱集料用规定荷载法试验时，在达到规定荷载之前，相当部分集料已被压碎，使集料紧密，从而影响随后继续加荷的压碎量。压碎试验方法还可用于鉴定轻集料如陶粒、炉渣等的强度性能。集料的压碎指标与集料岩石的抗压强度之间虽无直接的数学关系，但在定性上，这两种试验结果是一致的。

集料岩石的弹性模量和强度之间并不存在通常的关系，例如：花岗岩的弹性模量为 4.6×10^4 MPa，辉长岩和辉绿岩的弹性模量为 8.5×10^4 MPa，它们的强度在145～160 MPa范围。一般说，集料的弹性模量愈高，配制的混凝土的弹性模量也愈高。同时，集料的弹性性质还会影响混凝土的徐变和收缩。

(2) 集料的相对密度和堆密度

混凝土中集料相对密度的概念是指包括非贯通毛细孔在内的集料的质量与同体积水的质量之比，这样的密度称为“视相对密度”（又称“表观相对密度”）。测定集料的视相对密度必须按规定的方法进行。但对于集料试样的质量有两种计量方法：一种是以干燥集料的试样质量，即在105～110℃条件下烘干至恒重时的质量作为计算基准；另一种是以饱和面干状态的集料毛细孔干状态的集料试样质量作为计算基准，后者更适合于混凝土的配料计算，这是因为集料毛细孔中所饱和的水并不参加与水泥的化学反应，不影响混凝土混合料的流动性能，因此可以看成是集料的组成部分。反之，干燥的集料在混凝土混合料中却要吸收水分达到或接近饱和状态，影响有效的水灰比。集料的视相对密度取决于集料组成矿物的相对密度、孔隙的数量。大多数天然集料的视相对密度在2.6～2.7之间。

集料的堆密度反映集料在堆积情况下的空隙率。很显然，它取决于集料堆积的紧密程度（即捣实的方法）以及集料的颗粒形状和大小分布，因为颗粒形状和大小分布决定了集料可能压紧的程度。相同粒径的颗粒只能堆紧到一定的极限范围。而不同粒径的颗粒，有可能使小的颗粒填充在大颗粒间的空隙中，增加堆密度。对于一定视相对密度的集料而言，堆密度愈大，意味着需要用水泥浆填充的空隙愈少。因此，集料的堆密度试验与计算是混凝土配合比设计的基础。集料的堆密度有松散堆密度和紧密堆密度之分，它们的测定必须按规定的方法进行。

根据集料的堆密度和视相对密度，可以按下式计算出集料的空隙率：

$$p=\left(1-\frac{\gamma_0}{\gamma}\right)\times100\% \qquad (10.3\text{-}1)$$

式中，p 为集料的空隙率；γ_0 为集料的堆密度；γ 为集料的视相对密度。

(3) 集料的孔隙率、吸水率和含水率

集料中存在孔径变化范围很大的毛细孔，最大的孔甚至肉眼都能看到，最小的孔一般也比水泥石的凝胶孔大。这些孔有的封闭在集料的内部，有的扩展到颗粒的表面。集料中孔的状态影响集料和水泥石的黏结、混凝土的抗冻性以及集料的化学稳定性和抗磨性。

集料的吸附水量用吸水率表示，它在一定程度上反映集料中孔的特性（孔隙率、孔大小及贯通性）。集料的吸水率是表示饱和面干集料的含水率。集料的含水率则表示集料实际的含水量，以试样在105～110℃条件下烘干至恒重确定。

由于集料的水分含量随气候而变化，同一料堆各个部位也可能不一样，因此必须经常测定，以便调整混凝土配合比中水和集料的称量。

(4) 砂的容胀

潮湿砂的颗粒表面有层水膜，能够引起一定重量的砂子体积显著增加，这种现象称为砂的容胀。按体积配料时，若忽视砂子的容胀，将造成混凝土混合料缺砂，出现离析和蜂窝现象。容胀的程度取决于砂子的含水率和细度。随着砂的含水率增加到大约5%～8%的数值时，砂的体积将增加20%～30%。再增加含水率时，则砂粒表面的水增厚，水的自重超过砂粒表面对水的吸附作用而发生流动，并迁移到砂粒间的空隙中，砂粒表面的水膜消失。这时砂的容积随含水率的增加而减少，直至盛砂的容器中灌满水时，其容积近似地等于用同样的方法装入容器的干砂的容积。

(5) 集料的体积稳定性

这里专指集料抵抗由于自然条件的变化引起体积过分变化的能力。引起集料体积变化的自然因素有冻融循环、干湿交替等。集料的体积变化可能导致混凝土的局部开裂、剥落甚至使整个结构处于危险状态。有些多孔燧石、页岩、带有膨胀黏土的石灰岩等常表现为体积稳定性差。例如一种变质粗玄岩，由于干湿交替引起的体积变化达 600×10^{-6} 之多，含有这种集料的混凝土在干湿变化的条件下就会发生破坏。

多孔岩石制成集料，当它们吸水至临界值的水量时，容易受冻而遭到破坏。鉴定集料的抗冻性，可用硫酸钠或硫酸镁溶液浸泡法。一定级配的集料试样交替地在硫酸钠饱和溶液中浸泡及烘箱中烘干，使在集料毛细孔内形成盐的结晶（类似于结冰作用）。经过一定次数循环后，用筛分析确定试样各级粒径的集料重量损失百分数，并以总的重量损失百分数作为评定集料的抗冻性能指标，即

$$\text{总的重量损失百分数 } P=\frac{a_1P_1+a_2P_2+a_3P_3+a_4P_4}{a_1+a_2+a_3+a_4}\times100\% \qquad (10.3\text{-}2)$$

式中，$a_1\sim a_4$ 分别为试样各级粒径的质量分数；$P_1\sim P_4$ 分别为试样试验后各级粒径的重量损失百分数。

值得指出的是，单纯集料和它在混凝土中包裹有水泥浆时的情况是不同的。一方面受自然因素侵害的条件不一样，另一方面集料的强度可能足以抵抗冻结引起的压力，但它的体积膨胀却可能引起水泥石的开裂。所以很难预言集料的耐久性对混凝土的耐久性有什么确定的影响。因此，对集料稳定性的鉴定只能作为集料本身质量好坏的比较，或在对集料发生怀疑的情况下，才对集料体积稳定性作鉴定分析。

(6) 颗粒形状和表面状态

集料除了岩石学上的特征之外，它们的颗粒形状和表面状态也是很重要的。比较方便的方法是确定这些颗粒的某些几何特征。对于混凝土而言，主要不在于知道颗粒的个别外形，而是要知道由不同形状的颗粒所组成的整体集料的某些特征。

集料的颗粒形状，从实用角度上大致可以分为球形（蛋形）、棱角形、片状、针状等四种类型。

一种尺寸的颗粒，堆实的程度取决于它们的形状。在英国用"棱角系数"表示集料的颗粒形状对堆实程度的影响。所谓"棱角系数"即以67减去按规定的方法将集料填满容器时，固体体积所占的份数。67代表最圆的卵石用同样的填充方法所得的固体体积份数。所以"棱角系数"即表示超过圆形卵石空隙率的百分率。"棱角系数"愈大，集料颗粒的棱角愈多，堆积时的空隙率也愈大。

另一种表示颗粒形状的特征数是颗粒表面积对其体积之比。这个比值愈小，愈接近于球形；比值愈大，愈趋向于长方体。表面积与体积之比值很大的颗粒，像针状与片状颗粒，影响混合料的工作性（或称和易性），并倾向于一个方面排列，对混凝土的耐久性不利。所以在国家规定的集料标准中，限定了针状或片状颗粒的含量。

集料颗粒的表面状态主要是指粗糙程度和孔的特征。它们影响集料与水泥石的黏结，从而影响混凝土的强度，尤其是抗弯强度。特别是配制高强混凝土时，黏结强度往往低于水泥石的抗拉强度，此时，集料的颗粒形状和表面状态具有更大意义。一般来说，粗糙的表面和多孔的表面与水泥石的黏结性能较好。经验证明，在水灰比相同的条件下，碎石混凝土较卵石混凝土强度可提高10%左右。

(7) 集料中的有害物质

集料中存在着或妨碍水泥水化，或削弱集料与水泥石的黏结，或能与水泥的水化产物进行化学反应并产生有害的膨胀的物质称为有害物质。有害物质在集料中的含量必须在国家标准规定的范围之内。

1) 有机杂质　集料中（特别是砂中）容易含有有机杂质，它们妨碍水泥的水化，降低混凝土的强度。集料中的有机杂质通常是腐烂动植物产生的鞣酸及其衍生物。通常按标准方法进行比色试验来近似地确定集料中是否含有相当数量的有机物。将规定数量的试样和3%的氢氧化钠溶液置于一个量筒内，用力摇动使之混合，然后放置24 h。通过与用鞣酸粉和3%的氢氧化钠溶液配制的标准液颜色的比较就可以判定有机物的含量。试样上部溶液的颜色浅于标准液的颜色，则有机物含量对混凝土无害。如果试样上部溶液的颜色比标准液深，则表示集料中可能含有较多的有机物，但不能肯定这种集料不适用于混凝土。因为不是所有的有机物都对混凝土有害，较深的颜色还可能由于含铁矿物引起。接下来，必须用可疑的集料配制成混凝土试块，与用同样集料但经清洗、有机物含量合格后配制的混凝土试块作强度对比试验，只要前者的抗压强度不低于后者的95%，则即使比色试验不合格的集料，亦可使用。

2) 黏土、淤泥和粉尘　黏土颗粒粒径小于0.005 mm，主要矿物为高岭石、水云母、蒙脱石。淤泥和粉尘颗粒粒径为0.005～0.05 mm，前者存在于集料矿床中，主要成分为石英及难溶的碳酸盐矿物，后者在破碎石料时产生。

这些极细粒材料在集料表面形成包裹层，妨碍集料与水泥石的黏结。它们或者以松散的颗粒出现，大大地增加了表面积，导致增加了需水量。黏土颗粒的体积不稳定，干燥时收缩，潮湿时膨胀，对混凝土有很大的破坏作用。集料中黏土、淤泥和粉尘的含量必须严格进行测试和控制。

3) 硫化物和硫酸盐类　集料中有时含有硫铁矿（FeS_2）或生石膏（$CaSO_4\cdot2H_2O$）等硫化物或硫酸盐，它们有可能与水泥的水化产物反应而生成硫铝酸钙，发生体积膨胀。所以集料中硫化物或硫酸盐的含量以 SO_3 计不得超过1%。

4) 云母　一些砂中有时含有云母。云母呈薄片状，表面光滑，且极易沿节理裂开，因此和水泥石的黏结性能极差。云母含量高，对混凝土的各种性能均有不利的影响。根

据我国标准规定，砂中云母含量不宜大于 2%。对于有抗冻性、抗渗性要求的混凝土，则还应通过混凝土试件的相应试验，确定其有害量。

5）盐　海砂中含有一定量的盐，用这种砂配制混凝土容易引起混凝土中的钢筋锈蚀问题，必须注意，在我国沿海地区发生过海砂屋事件，即利用海砂配制的混凝土建造的房屋，经过几年使用后钢筋严重锈蚀，导致结构发生破坏。在利用海砂前，必须对海砂的含盐量进行测定，按照有关标准控制钢筋混凝土中氯盐的含量不超过有关规定时，才可以使用。

1.2.3　集料的级配

集料中各级粒径颗粒的分配情况称为集料的级配。集料的级配对混凝土混合料的工作性产生很大的影响，进而影响混凝土的强度。良好的集料级配可用较少的加水量制得流动性好、离析泌水少的混合料，并能在相应的成形条件下，得到均匀密实的混凝土，同时达到节约水泥的效果。细度模数是表示细集料的粗细程度的指标之一。砂子的细度模数愈大，表示砂子愈粗。普通混凝土用砂的细度模数范围一般为 3.7～0.7，其中：M_k = 3.7～3.1 为粗砂；M_k = 3.0～2.3 为中砂；M_k = 2.2～1.6 为细砂；M_k = 1.5～0.7 为特细砂。一般说，较好的集料级配应当是：①集料的空隙率要小，以节约水泥用量；②集料总表面积要小，以减少湿润集料表面的需水量；③要有适当含量的细集料，以满足混合料工作性的要求。

各国大都根据本国资源情况制定关于集料级配的标准范围。根据我国的标准，砂的级配划分为三个区段，见表 10.3-2，碎石或卵石的级配标准划分为五种连续级配和五种单粒级，见表 10.3-3。

表 10.3-2　砂的级配标准

筛孔尺寸/mm	1 区	2 区	3 区
	累计筛余/%		
10.00	0	0	0
5.00	10～0	30～0	10～0
2.50	35～5	25～0	15～0
1.25	65～35	50～10	25～0
0.63	85～71	70～41	40～16
0.315	95～80	92～70	85～55
0.16	100～90	100～90	100～90
细度模数（M_k）	3.7～2.8	3.2～2.1	2.4～1.6

表 10.3-3　碎石或卵石的级配范围

级配情况	公称粒级 /mm	不同筛孔尺寸累计筛余（按质量计）/%											
		筛孔尺寸/mm											
		2.5	5	10	15	20	25	30	40	50	60	80	100
连续级配	5～10	93～100	80～100	0～15	0								
	5～15	95～100	90～100	30～60	0～10	0							
	5～20	95～100	90～100	40～70		0～10	0						
	5～30		90～100	70～90		15～45		0～5	0				
	5～40		95～100	75～90		30～65			0～5	0			
单粒级	10～20		95～100	85～100		0～15	0						
	15～30		95～100		85～100			0～10	0				
	20～40			95～100		80～100			0～10	0			
	30～60				95～100			75～100	45～75		0～10	0	
	40～80					95～100			70～100		30～65	0～10	0

粗集料同时采用连续级配和单粒级两种标准的优点在于，一方面可以避免连续级配中较大粒级的集料在堆放及装卸过程中的离析，从而影响级配；另一方面可以通过不同的组合，有利于严格控制集料的级配，保证混凝土质量。

粗集料和细集料的配合应根据粗、细集料的级配和所要配制的混凝土混合料的工作性进行控制。一般说，砂子愈细，含砂率愈小；粗集料粒径愈大，含砂率愈小；碎石比卵石的含砂率高；塑性混凝土比干硬性混凝土的含砂率高。

1.2.4　高性能混凝土中砂石集料的选择

集料在混凝土中约占 3/4，是混凝土的主要组成部分，正确的选择集料的品种，符合有关技术标准的要求，是配制高性能混凝土的基础。为了保证混凝土的耐久性，集料应是非碱活性的。高强高性能混凝土由于水胶比小，随水泥石强度的提高，集料的差异对混凝土的抗压强度影响很大。

高强高性能混凝土应使用中粗砂，混凝土的工作性好，抗压强度高，应严格控制砂中细粉颗粒的含量及含泥量，砂子的粗细不能只看细度模数，有的细度模数大，但粒径在 5 mm以上和 0.315 mm 以下的颗粒都过多，级配就较差。最好的砂子要求 0.63 mm 筛的累计筛余大于 70%，0.315 mm 筛的累计筛余为 85%～95%，0.15 mm 筛的累计筛余大于 98%。

关于粗集料粒径及级配对高强高性能混凝土强度的影响，已有许多试验研究结果，集料粒径超过 40 mm 后，由于集料的比表面积的减小和混凝土不均匀性的增大，致使混凝土集料粒径越大，混凝土强度越低。故 ACI363 委员会报告指出，集料最大粒径应尽量小。我国许多工程的实践经验是，配制 C60～C80 的混凝土，集料最大粒径应为 20 mm 左右。

集料物理力学性能及矿物成分对高强高性能混凝土的影响是一个比较复杂的问题。一些试验资料表明，当采用质地较弱的石灰岩作集料时，随着混凝土水灰比的减小，混凝土强度的增幅会逐渐下降，集料强度成了制约混凝土强度增长的关键因素。在高强高性能低水灰比的混凝土中，采用致密的石灰石作集料的混凝土，其强度较卵碎石作集料的混凝土

明显增大，即集料品种对高强高性能混凝土强度影响很大。

用石灰石碎石、花岗岩碎石和辉绿岩碎石配制高强高性能混凝土的试验结果见表10.3-4～表10.3-6。

表10.3-4 石灰石、花岗岩、辉绿岩碎石的筛分结果

岩石	不同粒径（mm）累计筛余按（按质量计）/%						
	<2.5	2.5～5	5～10	10～16	16～20	20～25	>25
石灰石	0.20	0.3	7.6	42.8	47.2	1.8	0
花岗岩	0.4	1.8	20.1	40.2	32.8	4.0	0.8
辉绿岩	0.1	1.5	12.1	18.2	44.2	19.4	5.4

表10.3-5 不同岩石混凝土配比

序号	配比/kg·m^{-3}					外加剂掺量/%	水胶比	石子种类	坍落度/cm	坍落流动度/cm
	水泥	硅灰	矿渣	砂	石子					
1	420	—	180	610	1 134	2	0.25	石灰石	22.0	54.0
2	360	60	180	610	1 134	2	0.26	石灰石	22.0	43.0
3	420	—	180	610	1 134	2	0.25	花岗岩	22.5	54.0
4	360	60	180	610	1 134	2	0.26	花岗岩	21.0	/
5	420	—	180	610	1 134	2	0.25	辉绿岩	25.0	59.0
6	360	60	180	610	1 134	2	0.26	辉绿岩	23.0	53.0
7	600	—	—	610	1 134	2	0.30	石灰石	25.0	60.0
8	600	—	—	610	1 134	2	0.30	花岗岩	22.5	56.0
9	600	—	—	610	1 134	2	0.30	辉绿岩	56.0	60.5

注：试验用琉璃河525普通硅酸盐水泥、天津硅灰、武钢磨细矿渣比表面积为800 m^2/kg。

表10.3-6 三种岩石集料混凝土抗压、劈张和抗折强度

序号	抗压强度/MPa			劈张强度/MPa			抗折强度/MPa		
	3 d	28 d	90 d	3 d	28 d	90 d	3 d	28 d	90 d
1	71.4	96.9	104.7	5.41	5.35	5.76	8.85	10.20	12.00
2	62.7	96.3	107.8	4.74	5.67	5.73	9.90	10.50	—
3	75.8	100.9	104.7	5.24	5.67	—	9.75	10.30	10.90
4	81.7	101.9	107.1	4.74	5.73	—	9.90	10.50	—
5	83.1	100.0	107.8	4.80	4.90	—	9.06	10.70	11.40
6	78.9	96.1	108.9	4.44	5.73	—	9.36	10.70	11.0
7	57.9	73.5	83.2	3.23	5.22	6.16	9.06	10.30	10.80
8	60.0	74.1	83.1	3.78	4.78	—	8.12	9.10	—
9	58.9	75.9	88.9	3.69	5.10	5.41	7.20	8.10	8.31

试验结果表明，在 W/B 为0.25～0.26的情况，三种岩石混凝土拌合物的坍落度和坍落流动度值基本相似，说明这三种岩石对新拌混凝土工作性能无明显的影响；从抗压、抗折和劈张强度来看，三种岩石混凝土各项强度基本一致。在改变胶凝材料用量和集料级配时，三者之间也无显著的差别。

1.3 化学外加剂

混凝土外加剂自20世纪30年代被发现以来，不断得到发展和应用，新品种合成高效减水剂和具有各种性能的复配外加剂的研制成功改善了混凝土的性能并促进了混凝土施工技术的进步，无不显示了外加剂的巨大作用。外加剂由于广泛应用和普及，已成为混凝土配比中不可缺少的第五组分。外加剂促进了混凝土新技术的发展，如自流平混凝土、水下混凝土施工技术、喷射混凝土、商品混凝土和泵送混凝土，可以预料外加剂在未来的混凝土技术中将起到越来越重要的作用。

混凝土外加剂特点是品种多、掺量小，在混凝土改性中起到重要作用，因此它的质量控制、应用技术、品种选择较之其他工程材料更为重要。为此，从1987年开始，我国相继制定了一些混凝土外加剂产品国家（行业）标准和应用技术规范，此后有些标准和规范又进行了修订，这对提高产品质量、规范市场、保证工程质量起到了重要作用。

1.3.1 化学外加剂的定义

我国国家标准GB8075提出混凝土外加剂是在混凝土搅拌过程中掺入，用以改善混凝土性能的物质，掺量不大于水泥质量的5%（特殊情况除外）的物质。外加剂的主要使用功能包括：①改善混凝土拌合物流变性能，包括各种减水

剂、引气剂和泵送剂等；②调节混凝土凝结时间、硬化性能，包括缓凝剂、早强剂和速凝剂等；③改善混凝土耐久性，包括引气剂、防水剂和阻锈剂等；④改善混凝土其他性能，包括加气剂、膨胀剂、防冻剂、着色剂、防水剂和泵送剂等。

1.3.2 化学外加剂的品种及制备

化学外加剂的品种繁多，功能各异，目前我国已制定国家标准和行业标准共有14种外加剂。它们分别是：普通减水剂、高效减水剂、缓凝高效减水剂、早强剂、早强减水剂、缓凝剂、缓凝减水剂、引气剂、引气减水剂、速凝剂、膨胀剂、防冻剂、防水剂、泵送剂。其他还有一些外加剂，如絮凝剂、灌浆剂等，虽然我国也在一定范围得到了应用，但尚未制定国家标准或行业标准。下面就简单地介绍一下14种已制定了国家标准或行业标准的外加剂。

(1) 普通减水剂（木质素磺酸盐）

普通减水剂的品种较多，由于受专利或专门技术的保护，其确切组成不是很公开，我国常用的普通减水剂是木质素磺酸盐。20世纪30年代混凝土外加剂首先应用了木质素磺酸盐，它们一直是许多外加剂配方中的主要成分。木质素磺酸盐掺入混凝土中，在保持混凝土工作度不变的条件下，能够减少其水灰比（即减水作用）；在保持相同水灰比条件下，能够提高混凝土的工作度（即塑化作用）。这两种作用是相互影响的。木质素磺酸盐对混凝土性能还有其他作用，即缓凝和引气作用，这两种作用不总是混凝土拌合物所希望的，故称为副作用。

不同木质素对混凝土性能影响不完全一样，它们性能之间的重大差别是由于木质素磺酸盐的化学性能造成的，更确切地说，是木质素磺酸盐的化学结构和分子量的大小对木质素磺酸盐化学外加剂的性能产生的影响。

木质素磺酸盐传统来源于亚硫酸盐化学制浆法，这种制浆常用软木作原料，在制浆过程中就直接得到了液态的副产品磺化木质素，将这种废液进行进一步纯化和发酵才能分离出相对纯的木质素磺酸盐。亚硫酸盐纸浆废液木质素磺酸盐的制备工艺图见图10.3-1。

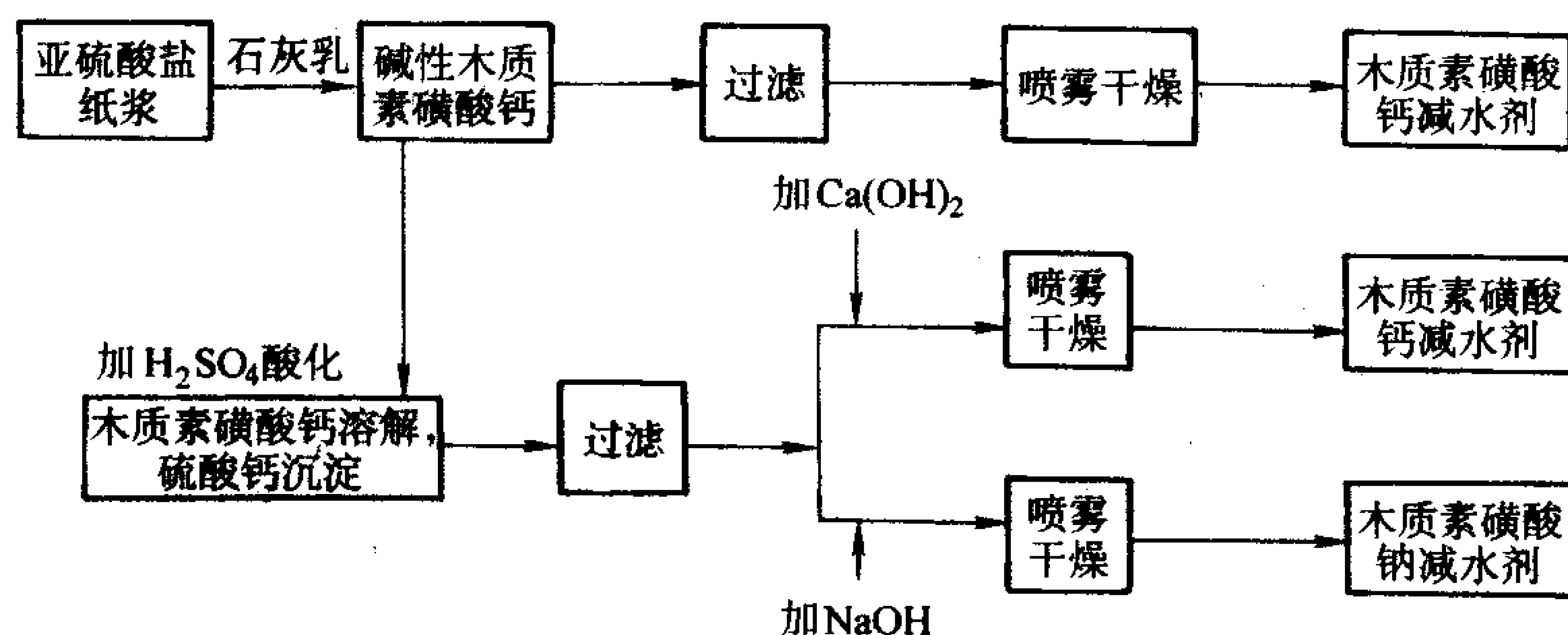


图10.3-1 木质素系减水剂制备工艺流程图

硫酸盐制浆法是常用的另一种化学制浆法或称为牛皮纸制浆法。软木和硬木皆可用作原料。未磺化的牛皮木质素（硫酸盐木质素）是黑色废液中的一部分，从木料中分离出来，牛皮木质素的分子量有小于1 000和大于100 000的牛皮低木质素，需磺化才能得到适合用作混凝土减水剂的磺化木质素。

溶剂制浆法是第三种制浆法，这种制浆法是用一种溶剂（如乙醇）溶解木质素，从而将它从木材中分离出来，软木和硬木可用作这种特殊制浆工艺的原料，并能得到不含糖的纯木质素固态物。与硫酸盐木质素相似，可得到用于生产高效减水剂的低分子量（小于5 000）的磺化溶纤化木质素。

用三种方法制备的木质素，对新拌混凝土性能影响是不一致的，国外研究资料表明：在大多数情况下，最高和最低分子量的木质素作用效果低于中等分子量的作用效果。然而，对每种试样来说，分子量与各种使用效果之间的对应关系是不同的。这证明了化学组成和分子结构等可变因素在影响水泥浆体和混凝土性能上毫无疑问地起了至少与分子量同样重要的作用，木质素磺酸盐的化学组成和分子结构与它们的产品来源和制备工艺密切相关。

(2) 高效减水剂

高效减水剂的化学性能有别于普通减水剂，是一种新型的化学外加剂。其掺量较多时，减水率可达20%以上，没有严重的缓凝及引气量过多的问题。高效减水剂国外也称为超塑化剂、超流化剂、高范围减水剂等。

日本和原联邦德国先后从20世纪60年代初开始使用萘系密胶树脂系的高效减水剂，现已普遍使用。美国、英国及其他一些国家也广泛应用。我国从70年代初开始进行这种外加剂的试验研究，目前约有150家工厂生产合成高效减水剂，产量达30万吨以上，应用已相当广泛。

高效减水剂的应用能带来较大的社会经济效益。在水泥用量相等和不降低强度的情况下，可生产易于浇筑的高流动性混凝土；也可以用较低的用水量生产正常工作度的高强混凝土；在坍落度和强度相同时，可以节约水泥10%以上。

高效减水剂按化学组成可分为以下几类。

1) 萘磺酸盐甲醛缩合物（简称萘系减水剂） 萘系减水剂是芳香族磺酸盐甲醛缩合物。此类减水剂主要成分为萘或萘的同系物磺酸盐与甲醛的缩合物，属于阴离子表面活性剂。萘系高效减水剂的制备工艺如下。

在高温下将熔融的萘用浓硫酸磺化，选择的磺化条件是尽可能多地生成β-萘磺酸，避免生成α-萘磺酸和多萘磺酸。然后β-萘磺酸用甲醛在酸性和高温条件下缩合，甲醛和萘的比例决定缩合的程度，缩合后的产物用氢氧化钠或氢氧化钙中和，如用氢氧化钙中和要通过过滤除去沉淀物，这样就得到所需的液体产品。经喷雾干燥即可得到粉状的固体产品。

2) 水溶性树脂（蜜胺树脂）类减水剂 该类减水剂是一种水溶性的聚合物树脂，属于阴离子系早强、非引气型高效减水剂。这种减水剂的制备可分为三个阶段。

① 单体配制。以三聚氰胺、甲醛作为原料，取一定的比例和温度（75～90℃），合成三羟甲基三聚氰酰胺。

② 单体磺化。将合成的单体，用亚硫酸氢钠（$NaHSO_3$）、亚硫酸钠（Na_2SO_3）等作为磺化剂，在碱性条件下进行磺化反应。通过反应制得单磺酸盐。

③ 单体缩合。将单磺酸盐置于一定的介质条件下，羟甲基之间缩合而生成醚键。

由于以上磺化及缩合反应的进行，使羟甲基三聚氰胺单磺酸钠单体之间以醚键相互连接起来，制成能溶解于水的线形高分子。该减水剂在混凝土中的掺量为水泥重量的0.5%

~2%，可以配制早强、高强混凝土，适用于蒸养制品，并可用于铝酸盐系统的水泥。

3）羧酸盐聚合物　带有羧酸基有机合成的聚合物，也能起高效分散剂的作用，实际上，聚羧酸盐（即聚丙烯酸酯）在洗涤剂方面广泛地用作分散剂，羧酸基因比磺酸基酸性弱，聚羧酸盐只有在碱性介质中才能充分地电离，而聚磺酸盐即使在酸性溶液中也能充分地电离。二价和三价金属离子的聚羧酸盐是比磺酸盐聚合物更为有效的络合物，有助于性能的提高。

几种聚羧酸盐聚合物，特别是丙烯酸和取代丙烯酸单体聚合的聚丙烯酸盐，在20世纪80年代初就已推荐作为混凝土高效减水剂。已经详细报道了丙烯酸或甲基丙烯酸与羧基乙基，丙烯酸盐或甲基丙烯酸酯的共聚物，改变两种单体的比例，可生产一系列的聚合物，组成不同的聚合物，其具有不同的聚合物组成，显示不同性能特点的高效减水剂。在最近几年，用于混凝土的复杂的丙烯酸共聚物已经合成。

聚丙烯酸酯聚合物是由丙烯酸单体在游离基的加成聚合作用下合成的。在丙烯酸酯共聚物中，使用一种或多种单体作为原料，通常用丙烯酸（$CH_2=CH-COOH$）或甲基丙烯酸［$CH_2=C(CH_3)-COOH$］以及这些丙烯酸单体酯的衍生物。

反应由游离基引发剂 I^* 引发，通常为过氧化物，丙烯酸游离基与丙烯酸单体反应形成二聚的游离基，它又与第三个单体反应，如此继续下去，链反应的扩展一直到游离基与其他基或游离基清除剂反应形成不活泼的最终产物。引发剂的浓度，决定了最终产物的平均分子量。含核部位的浓度越高，生成聚合物平均分子量越低。

4）氨基磺酸盐高效减水剂　氨基磺酸盐高效减水剂为氨基芳基磺酸盐－苯酚－甲醛的缩合物，该高效减水剂具有减水率高，早期混凝土坍落度损失较小，在生产过程中无废水、废料排放，但其成本比萘系高效减水剂高，且掺量对混凝土的水胶比变化非常敏感，容易造成混凝土离析和泌水。由于具有上述的不足之处，通常将其与萘系高效减水剂或其他高效减水剂复合使用，以克服其本身存在的一些缺陷。氨基磺酸盐高效减水剂的生产技术路线不尽一样，其产物性能也不一样。有时在生产中加入了少量尿素以改善性能和降低成本，但这些产品掺入混凝土后，在一定条件下，硬化后的混凝土有氨气放出，会造成居室内空气污染，所以对采用部分尿素为原料的氨基磺酸盐高效减水剂应注意使用场所。氨基磺酸盐的缩合工艺如图10.3-2所示。

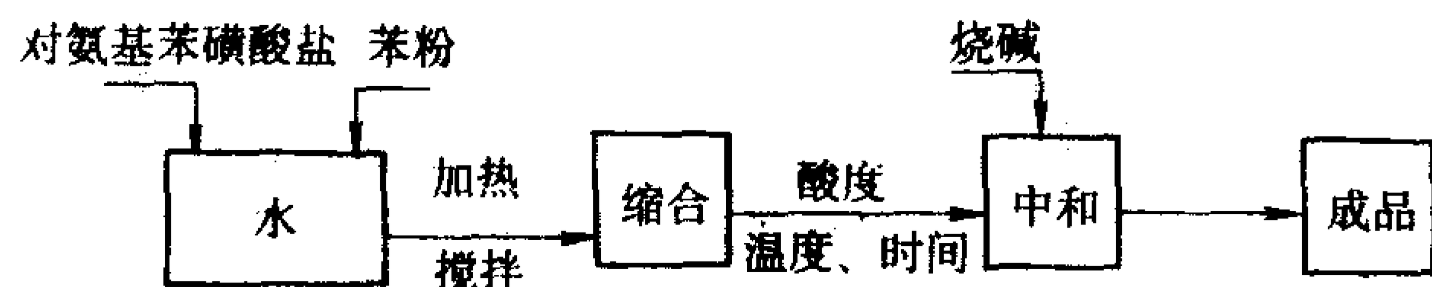


图10.3-2　对氨基苯磺酸盐生产工艺

所用原材料的摩尔比、缩合温度、缩合时间以及酸度等因素均会影响到产品质量，应通过试验研究找出最佳值，才能合成出优质的产品。

其他高效减水剂还有甲基萘系聚次甲基甲基萘磺酸钠、聚次甲基蒽磺酸钠、古马隆系高效减水剂（氧茚树脂磺酸钠）、改性木质素高效减水剂、脂肪羟基磺酸盐高效减水剂等，目前在我国的生产量还较小。

（3）缓凝高效减水剂

缓凝高效减水剂为外加剂另一品种，它适应于大体积混凝土、商品混凝土、泵送混凝土以及高强高性能混凝土的要求，从目前外加剂的使用状况来说，也是使用量大面广的外加剂品种之一。

缓凝高效减水剂制备一般来说是各种高效减水剂加入适量的缓凝剂等，使其符合标准以及工程的要求，缓凝高效减水剂组成由于受专利技术的保护，各生产厂产品的详细配方是不公开的。另外值得注意的是，前文提到的各种高效减水剂，有的在正常掺量时，对水泥混凝土的凝结时间无明显影响，有时在超掺量使用时，对混凝土的凝结和硬化时间也会有较多的延长，起到缓凝高效减水剂的作用。

（4）早强剂/早强减水剂

混凝土中水泥水化引起的凝结硬化到设定的强度值时，需要一段较长的时间。混凝土脱模、预应力混凝土结构的张拉或放松、水泥制品的出厂、混凝土结构的承载和冬期施工时都希望在较短的时间内获得较高的强度。为了达到这个目的，通常采用快硬早强水泥、增加水泥用量、蓄热处理或掺加混凝土早强剂等技术措施。实践表明：掺用早强剂是提高混凝土早期强度、缩短养护时间最有效的方法之一。早强剂是一种能增加水泥和水的早期反应速率、显著提高混凝土早期强度的化学外加剂。根据有关资料，19世纪末就有早强剂用于水泥混凝土的记载。从20世纪开始，氯化钙已作为早强剂应用于生产建设，并开展理论研究。但总的来说，在20世纪50年代，研究较多的是无机材料，60年代以来，逐渐发展到有机和无机材料相结合的多组分早强剂。我国在1965年以前，主要进行单一和复合无机材料早强剂的研究；1965年以后，有机和无机材料复合早强剂的研究和应用成为科研工作者的主要研究方向，而且发展较快，应用颇广，效益显著。70年代推广应用三乙醇胺与氯化钠及亚硝酸钠复合早强剂、硫酸钠与亚硝酸钠及石膏等复合早强剂，80年代以后推广应用蔗糖化钙、硫酸钠复合的早强剂。随着各种减水剂的推广应用，各种减水剂和早强剂复合而成的早强减水剂也逐渐得到推广应用。早强减水剂复合使用有时可弥补因早强而造成的后期强度的损失，有利于提高混凝土工程质量。早强剂的品种较多，主要有以下几种。

1）氯化物系早强剂　用作氯化物系早强剂的主要成分有：氯化钙、氯化钠、氯化钾、氯化锂、氯化铁。氯化物早强剂在其适宜掺量时，具有很好的早强效果，但氯化物系早强剂能引起钢筋锈蚀，使用时应予注意。

2）硫酸盐系早强剂　用作硫酸盐系早强剂的主要成分有：硫酸钠、硫酸钾、硫酸钙、硫代硫酸钠、硫酸铝、硫酸铁、硫酸锌、硫酸铝钾、硫酸钾等。

3）碳酸盐系早强剂　Na_2CO_3、K_2CO_3 和 Li_2CO_3 均属于碳酸盐系早强剂。Na_2CO_3 和 K_2CO_3 在掺量较低时延缓水泥的凝结，但在掺量较高时（>0.1%）能加速凝结。Li_2CO_3 在已经研究的各种掺量中，均能起促凝剂的使用，尤其在掺量大于0.1%时，一般能提高28d的抗压强度。

4）硝酸盐系早强剂　$Ca(NO_3)_2$、$Ca(NO_2)_2$ 均可作为早强剂。掺入 $Ca(NO_3)_2$ 加速水泥水化反应可由大量放热来证明。$Ca(NO_2)_2$ 也能提高强度和促进凝结。

有的学者对比了在相同条件下无氯早强剂与氯化钙的早强效果。在醋酸钙、甲酸钙、亚硝酸钙、硝酸钙中，硝酸钙是最好的早强剂。硝酸钙早强剂在低温时（5℃），早强效果较好，并且比氯化钙更为有效。每种早强剂的早强效果在很大程度还取决于水泥品种。

5）有机早强剂　有机早强剂有三乙醇胺、三异丙醇胺、甲醇、乙醇、乙酸钠、草酸锂等，最常用的为三乙醇胺。

三乙醇胺亦称三羟乙基胺（简称TEA），分子式为 $[N(CH_2CH_2OH)_3]$，为无色或淡黄色油状液体，呈碱性，无毒，不易燃，易溶于水。作为早强剂具有掺量小、副作用小、早强效果明显的特点。

6）复合早强剂　实践证明，单一外加剂掺入混凝土中的作用有一定局限性，不能获得多功能效果。如氯化物有锈

蚀钢筋的缺点，但有早强效果好、降低冰点显著的特点，若与阻锈剂复合使用则能发挥它的特点，克服其缺点。而一些有机外加剂，虽能提高后期强度，但单掺早强作用不大，如果将两者合理组合，则不但能显著提高早期强度，而且后期强度也得到了提高，并且能大大减少无机化合物的掺入量，这对减少无机化合物对水泥石的不良影响是有利的。复合早强剂因能显著提高早强效果，使应用范围大大扩大。

常用的复合早强剂有：三乙醇胺与无机盐类复合的早强剂，以硫酸钠为主的复合早强剂，以及以氟化钠与其他无机盐复合的早强剂。

7）早强减水剂　早强减水剂是同时具有早强和减水功能的外加剂。GB 8076—1997 标准规定，早强减水剂一等品的减水率应该≥8%，合格品应该≥5%；一天抗压强度一等品应该≥140%，合格品应该≥130%。早强减水剂几乎都是早强剂和减水剂等组分复合的外加剂。当减水率要求不高时，可采用普通型减水剂复合；当减水率要求较高时，亦可采用高效减水剂，或者用两种减水剂复合使用，以便改善混凝土的性能。

（5）缓凝剂/缓凝减水剂

缓凝剂是用来延缓水泥混凝土凝结时间的外加剂，利用缓凝剂可使新拌混凝土在较长时间内保持良好的工作性；在夏季施工或大体积混凝土中掺用缓凝剂可延缓水泥水化放热，降低混凝土温升，减少混凝土的温升裂缝，有利于提高混凝土工程质量。

可用作缓凝剂的物质较多，可分为有机和无机两大类。

无机盐类：硼酸盐、磷酸盐和偏磷酸盐、氟硅酸盐、锌盐等，但有的无机盐类由于缓凝效果不够稳定，使用得较少。

有机类：羟基羧酸盐类和多元醇及其衍生物类（如山梨醇、丙三醇、聚乙烯醇等）、木质素磺酸盐等。

各种缓凝剂的缓凝效果取决于掺量和水泥品种，有的还与水泥中所用石膏种类有关，在使用各种缓凝剂时必须通过试配确定。

缓凝减水剂能延缓混凝土的凝结和早期硬化，并能减少混凝土的拌和水量。我国混凝土外加剂标准规定，一等品的减水率应该≥8%，混凝土初凝时间延迟 90 min 以上，合格品的减水率应该≥5%，初凝时间延迟与一等品一致。

缓凝减水剂作为外加剂的一个品种，基本上都用各种减水剂与缓凝剂复合配制。羟基羧酸类兼有缓凝和减水作用，但有时减水率达不到标准要求值，所以还要复配一定数量的减水剂。减水剂可用普通减水剂，也可用高效减水剂，决定于对缓凝减水剂减水率的要求，复配时应注意各种组分之间的适应性。

（6）引气剂/引气减水剂

引气剂是一种搅拌过程中能使砂浆和混凝土中引入大量的均匀分布的微气泡，而且在硬化后能保留在其中的一种外加剂。使用引气剂是提高混凝土耐久性，特别是抗冻性和抗盐冻剥蚀的最有效措施之一。引气减水剂是兼有引气和减水两种功能的外加剂。

引气剂是 19 世纪 30 年代在分析研究美国纽约州具有较好耐久性混凝土公路时一个偶然的机会发现的，从 1938 年开始在公路上推广应用，并在此基础上发展引气减水剂（又称 AE 减水剂）。目前引气减水剂已成为工业发达国家在混凝土中所普遍使用的一种外加剂，特别是美国、加拿大和日本，使用量已占其混凝土外加剂用量的 70%～80%以上。

中国建筑材料科学研究院从 20 世纪 50 年代开始研制了以松香热聚合物为主要成分的“长城牌”引气剂，60 年代交通部一航局研究了 PC－2 型引气剂，近几年又出现了以松香皂为主要成分复合其他成分的 CON 型引气减水剂。我国引气剂混凝土约占混凝土总量的 2%，应用量相当少。

引气剂和引气减水剂主要用来改善塑性砂浆和混凝土的和易性和稠度，减少泌水离析，同时大幅度地提高硬化砂浆和混凝土的耐久性。

引气剂由表面活性物质所组成，常用的引气剂包括松香盐类和皂甙类引气剂。

1）松香盐　松香盐是国内最广泛使用的引气剂，松香的化学结构很复杂，其中含有树脂酸类、脂肪酸和中性物质等，由于树脂酸中具有—COOH，加碱后会发生反应生成皂类。

将松香与石炭酸（苯酚）、硫酸按一定比例投入反应釜，在一定温度和合适条件下反应，该反应过程相当复杂，经过缩合、聚合反应，生成一种分子量比较大的物质，再用氢氧化钠处理成为钠盐的缩合热聚物。这种缩合热聚物因引气而有一定的减水作用，但减水率较低。如果在制取的引气剂中加入各种减水剂即可制得减水率较高的引气减水剂。

2）皂甙类引气剂　皂甙类引气剂是从含皂素类天然植物中提取的，皂荚是最佳的原料。其生产工艺分为“水溶法”和“溶剂法”两种。首先原料除去籽，然后进行粉碎、煮熬（或溶出）、分离、浓缩、加入改性物质，混合均匀，喷雾干燥即可制得成品。

这类引气剂的主要成分为三萜皂甙，易溶于水，对酸、碱和硬水的化学稳定性好，复配性较好，在混凝土中形成的气泡孔径细小，混凝土中增加 1%的含气量，混凝土的抗压强度降低率≤3%，低于其他引气剂的强度降低值（5%）。

（7）速凝剂

速凝剂是调节混凝土（或砂浆）凝结时间和硬化速度的外加剂，它能加速水泥的水化作用，并显著缩短凝结时间。在 20 世纪 60 年代初，喷射混凝土施工工艺被广泛应用于道路、隧道、矿山井巷和地下室的支护衬砌。20 世纪其基本特点是将水泥、砂、石、速凝剂和水借助于高速气流通过混凝土喷射机的喷嘴直接喷射于喷面，迅速凝结硬化，在喷面形成有一定厚度（50～300 mm）的混凝土衬砌。喷面（岩面、模板、旧建筑物）使用喷射混凝土代替浇筑混凝土支护，具有工艺简单、可加快施工速度、节省材料、减少开挖断面、提高衬砌承载能力等优点。

我国对速凝剂的研究工作始于 1965 年。速凝剂种类繁多，能够使水泥迅速凝结硬化的外加剂品种较多，如 $CaCl_2$、$AlCl_3$、$CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$、Na_2SO_4、$KAl(SO_4)_2$、CaO、$Ca(OH)_2$、Na_2SiO_3、$Al_2(SO_4)_3$、$NaAlO_2$、Na_2CO_3、K_2CO_3、$Ca(NO_3)_2$、$CaCO_3$、NaF、$Al(OH)_3$、$K_2Cr_2O_7$、Na_2SiF_6、$N(CH_2CH_2OH)_3$、丙烯酸盐等。这些外加剂相互组合或与其他外加剂复合使用，能使水泥迅速凝结，满足工程要求。国外生产和应用速凝剂历史较长，目前，世界上获得专利的速凝剂产品牌号不下数百种，均为粉状型，按一定比例掺在干拌合物中使用，主要品种有瑞士的西卡（Sika）、西克尼特（Sigunit）、伊索克莱特（Isocret），前联邦德国的特甲科扎尔（Tricosal），前苏联的奥矮斯（OЭC）、恩卡（HKA），日本的海德库斯速凝剂 P-520 型，其成分大部分是以铝酸盐、碳酸盐（纯碱）等为主体材料的无机盐混合物。我国对速凝剂的研究和应用已有 30 多年的历史，主要用于锚喷混凝土支护，主要品牌有十多种。这些速凝剂大致可分为两类，一类是以铝酸盐和碳酸盐为主，再复合一些其他无机盐组成，另一类则以水玻璃为主要成分，再与其他无机盐复合而成。按速凝剂的形态可分为粉状速凝剂和液体速凝剂两类。

液体速凝剂是速凝剂发展的主要方向，品种也不断增多，其主要原因是液体速凝剂适应了湿喷工艺，作业面粉尘浓度低，混凝土后期强度损失小（约 10%），有利于保证混凝土工程质量，中国建筑材料科学研究院水泥科学与新型建

筑材料研究所与煤科院北京建井所也联合进行开发，并取得了科研成果。

(8) 防冻剂

低温或负温对混凝土施工十分不利。环境温度低，水泥的水化反应慢，影响混凝土强度的增长。试验得出：温度每降低1℃，水泥的水化作用约降低5%～7%，在1～0℃范围内水泥的水化活性剧烈地降低，水化作用缓慢。一般当温度低于0℃的某个范围时，游离水将开始结冰，温度达到－15℃左右时，游离水几乎全部冻结成冰，致使水泥的水化和硬化完全停止。

当水转化为固态的冰时，其体积约增大9%，使混凝土产生内应力、造成骨料与水泥颗粒的相对位移及内部水分向负温表面迁移，在混凝土体内形成冰聚体引起局部结构破坏。水在4℃时的密度最大，当温度降至4℃以下时，实际上水的体积已开始膨胀，这对于新拌混凝土新形成的水泥水化物结构会造成损害。根据试验资料：新浇筑的混凝土过早遭受冻结将大大降低极限强度，强度损失率可能达到设计标号的50%，甚至引起整体结构破坏；但当混凝土达到临界强度后遭受冻结，混凝土的极限强度损失较小，也不会发生整体结构破坏。

当混凝土的拌合水中掺入一定量的防冻剂会使水溶液的冰点降低，其冰点的降低幅度与防冻剂的种类和掺量或溶液的浓度有关。防冻剂的使用效果在很大程度上取决于溶液（拌和水溶液）的浓度以及混凝土硬化过程经受的负温值。

混凝土内掺入防冻剂的主要目的是使其在负温下保持足够的液相，使水泥的水化得以继续进行；转入正温后，混凝土强度能进一步增长，并达到或超过设计标号。

根据各国经验，认为负温混凝土施工适宜掺用复合防冻剂，它不仅具有降低混凝土中液相的冰点起防冻作用，同时还应具有促凝、早强和减水作用，发挥综合效应，达到更好的技术经济效益。近年来，由防冻剂、早强剂、减水剂、引气剂等不同功能的外加剂组成多组分的复合防冻剂在国内外受到重视，并已成为我国当前复合防冻配方的基本模式。

国内外研究和使用的防冻剂，除氯盐外，主要有硝酸盐、亚硝酸盐、碳酸盐、尿素、硫酸盐、乙酸钠等，以及由上述两种或两种以上的盐类组成的复合剂。

根据其防冻机理，目前单一组分的防冻剂已基本上不用了，几乎全部采用复合防冻剂，其主要组分包括有以下几种。

1) 防冻组分　无机盐类：亚硝酸钠、碳酸盐、亚硝酸钙、硝酸钙、氯盐类等。有机类：二乙醇、三乙醇胺、尿素等。

2) 减水组分　普通减水剂或高效减水剂等。

3) 引气组分　松香热聚物，皂甙类引气剂等。

4) 早强组分　选用可用作早强剂的各种组分。

在防冻剂配方设计时，应根据防冻剂的规定温度来选用防冻组分，以保证其能达到规定温度的防冻要求。引气剂在混凝土内部形成大量的微小气泡，对于冻胀压力有缓解作用。减水组分由于可降低混凝土的水胶比，减少了混凝土内部可冻结水。早强组分能促进水泥混凝土水泥的凝结和硬化，加快混凝土早期强度的发展，使混凝土能较快达到临界受冻强度，该组分对有早强要求的防冻剂是必需的。在配方设计时考虑到工程施工要求，如泵送混凝土的坍落度损失的要求，此时还应添加一些其他组分。

防冻剂过去多使用粉状产品，随着商品混凝土的发展和对防冻剂质量要求的提高。目前使用的防冻剂已从粉状过渡到液态的防冻剂。液态防冻剂组成和粉状的是一致的，但配制液态防冻剂应注意两点：一是防止沉淀；二是避免黏度太大，造成输送困难和计量不准的问题。

根据建筑施工部门的反映，大量掺用尿素型防冻剂，在封闭的宾馆和住宅中有时会放出刺激的氨气，影响住宅的卫生安全。目前GB 18588—2001《混凝土中外加剂释放氨的限量》规定，用于室内使用的混凝土外加剂中释放的氨量≤0.10%（质量分数），希望外加剂生产和使用者千万要注意这一规定，以免在今后造成麻烦和不必要的经济损失。

(9) 膨胀剂

膨胀剂是一种在水泥凝结硬化过程中使混凝土（包括砂浆及水泥净浆）产生可控膨胀以减少收缩的外加剂。在水泥水化和硬化阶段，膨胀剂既可自身产生膨胀，也能与水泥混凝土中的其他成分反应产生膨胀，可用于限制和非限制的浇筑混凝土工程。

日本从1963年开始研究膨胀剂，1967年电气化学公司研制的CSA（无水硫铝酸钙）膨胀剂投入市场，随后小野田水泥公司又推出石灰系膨胀剂，至1980年日本的膨胀剂年产量达到5万吨。70年代初期，美国、苏联、澳大利亚、德国、埃及等国先后开展了膨胀剂及其应用技术的研究。膨胀剂的应用结果表明：在普通混凝土中掺入膨胀剂可以配制补偿收缩混凝土和自应力混凝土，从而引起国际水泥混凝土界的普遍关注。

膨胀剂的种类如下。

1) 硫铝酸钙系膨胀剂　硫铝酸钙膨胀剂（CSA）是广泛使用的单组分膨胀剂，它由石灰、石膏和矾土经配料煅烧而成，其组分：$C_4A_3\bar{s}$占30%，$CaSO_4$占50%，CaO占20%，以及少量的玻璃体。有的CSA膨胀剂为C_4AsH_{12}和$C\bar{s}$（单硫酸盐和石膏）的混合物，以及硅酸盐水泥、矾土水泥、二水石膏、氢氧化钙和氧化钙等的混合物。

中国建筑材料科学研究院研制并应用最多的UEA（简称U型）膨胀剂，是由硫铝酸钙水泥熟料与适量的明矾石、石膏共同磨细而成，熟料由无水硫铝酸钙（$C_4A_3\bar{s}$）、游离石膏和石灰、少量β-C_2S组成。

当无水硫铝酸钙膨胀剂用于特定用途时，可掺入下列两种或多种外加剂以改善其应用效果：

① 减水剂，如木质素磺酸钙，高效减水剂等；

② 发泡剂，如铝粉等；

③ 丙烯酸乳液，以提高黏结强度；

④ 调节砂浆容重的组分，如重晶石或膨润土。

2) 石灰系膨胀剂　石灰系膨胀剂由含有80%～90%石灰制品作为单组分的膨胀剂，该膨胀剂主要利用加水后生成消石灰［$Ca(OH)_2$］而产生膨胀，其特点是膨胀速度快和膨胀量大，但限制混凝土产生的自应力值较小。石灰系膨胀剂可以兼作膨胀剂和收缩补偿剂使用。

3) 铁粉系膨胀剂　铁粉系膨胀剂一般由金属切削加工废料制取。首先将金属切削加工的废料放在窑中用火烧掉油渍、碳和有机物，急冷并用磁力进行分离。磁力分离的目的是从铁屑中去掉潜在反应的金属离子（如锌、铝等）。用作膨胀剂的铁屑应具有一定的颗粒级配。在经过上述处理的铁屑中加入氧化剂、离子催化剂、减水剂等外加剂便制成铁粉系膨胀剂。一般采用三氯化铁或氯化钙等氯盐作为锈蚀催化剂。铁粉系膨胀剂可分为铁单体和预先与规定数量的水泥及细骨料混合的两类。

4) 复合型膨胀剂　复合膨胀剂是由某种特定的膨胀组分和其他外加剂复合而成，以适应配制防裂防水混凝土等的需要。例如：JQ型防裂密实剂就属于复合膨胀剂的一种，它由膨胀、减水、早强等组分组成，既具有膨胀作用，又具有减水、早强、增强、防渗的作用。

(10) 防水剂

在混凝土中的水泥石含有凝胶孔，凝胶孔是不透水的，在高水灰比时也含有相互连通的毛细孔，水蒸气和水均可透过。多孔的混凝土，会吸水、透水，为了降低其透水性，以前经常采用增加水泥浆量的办法来解决。混凝土防水剂是改

善砂浆及混凝土的耐久性、降低其在静水压力下透水性的外加剂。

一般混凝土建筑物首先以浇筑和易性好的、密实的混凝土为前提，混凝土中没有局部缺陷。因此，希望使用改善和易性的引气剂和减水剂，由于减水，从而减少了混凝土中水的孔隙，提高了水密性，但是，减水剂不能看成防水剂。另外，即使和易性好的混凝土浇筑密实后，由于混凝土产生开裂，也存在透水问题，从此种意义上讲，防裂剂也有防水作用，但它与减水剂一样，也不能称为防水剂。在很多情况下，为了生产水密性好的混凝土，使用减水剂减水，应用防裂剂防止开裂，比单独作用的防水剂具有更好的效果。

防水剂按其主要成分可分为无机质系、有机质系和混合系三类。

无机质系防水剂包括氯化钙、硅酸钠、硅酸质（二氧化硅）粉末系、锆化合物、浸透性涂布系等。

有机质系防水剂包括脂肪酸系、石蜡和沥青系、树脂及橡胶系、水溶性树脂（聚乙烯醇及甲基纤维素）。

混合系防水剂是由无机质与有机质系中一种或几种防水剂组分混合而成，混合系防水剂品种较多，其防水效果视混合组成而异。各种防水剂试验结果示于表10.3-7。

表10.3-7 防水剂的效果试验

主要成分	掺 量	试验结果（以未掺防水剂的砂浆为100）		
		抗压强度比	吸水率比	透水比
硅酸钠	用水量的3%	82.0	99	153
脂肪酸铝	用水量的3.3%	91.0	85	72
石蜡	水泥重量的6%	94.0	81	67
醋酸乙烯	水泥重量的10%	39.5	29	25
氯乙烯、偏氯乙烯	水泥重量的2%	86.5	80	92
甲基丙烯酸酯	水泥重量的5%	52.0	40	64
丙烯酸酯、乙烯醇	用水量的12.5%	78.5	77	69
SBR胶乳	水泥重量的62.5%	79.5	4	52

（11）混凝土泵送剂

混凝土质量控制目前已达到相当高的水平，这有助于成功地采用泵送工艺，现在用泵送浇筑的混凝土数量已日益增多，根据中国混凝土协会2001年的调查，2001年商品混凝土总量达9 943万立方米，其中上海市为2 100万立方米，广东省为1 683万立方米，北京市为1 300万立方米。据统计，商品混凝土在大中城市泵送率达50%～60%，有的甚至更高。日本每年浇筑的混凝土约有60%是用泵送的。泵送是一种有效的混凝土运输手段，可以改善工作条件，节约劳动，提高施工效率，尤其适用于工地狭窄和有障碍物的施工现场，以及大体积混凝土结构和高层建筑。但泵送混凝土连续输送要避免因有较长时间的停歇而造成管路堵塞，施工应有严密的组织。

泵送要求混凝土有可泵性，这对能否顺利泵送以及混凝土泵的使用意义重大；泵送混凝土要求混凝土有较大的流动性，并在较长时间内保持这种性能，即坍落度损失小，黏性较好，混凝土不离析，不泌水，要做到这一点，仅靠调整混凝土配比是不够的，必须依靠混凝土外加剂，尤其是混凝土泵送剂。

单一组分的外加剂很难满足泵送混凝土对外加剂性能的要求，常用的泵送剂是多种外加剂的复合产品，其主要组成如下。

1）减水组分　普通减水剂或高效减水剂都是可选用的外加剂，视工程对混凝土泵送剂减水率的要求而定。最近研究开发的氨基磺酸盐和丙烯酸接枝共聚的新型高效减水剂具有较好的坍落度保持性能，在条件许可的情况下可以优先选用。必要时也可将几种减水剂复合使用。

2）缓凝组分　在配制泵送剂的组成中，某些减水剂虽然能降低混凝土水胶比，但混凝土坍落度损失较快，不利于泵送，在泵送剂中掺入适量组成的缓凝剂，可以控制混凝土坍落度损失，有利于泵送。在炎热的天气时，就更为重要，但控制混凝土坍落度损失，也不能全靠缓凝组分。

3）润滑组分　润滑组分可在输送管壁形成润滑薄膜，减少混凝土的输送阻力，以降低泵送压力。

4）引气组分　在泵送混凝土中适量地加入引气剂，可防止离析和泌水。引气剂引入大量小的稳定气泡，在拌合物起到类似轴承滚珠的作用，这些气泡使得砂粒运动更加自由，可增加拌合物的可塑性。气泡还可以对砂粒级配起到补充作用，即减少砂子间断级配的影响，但是含气量不应超过5%，特别是很长的管道中，空气的压缩会降低泵的生产能力。

5）增稠组分　按其在混凝土中的作用可分为以下几类。

① 天然和合成的水溶性有机聚合物，这些外加剂可以提高拌合水的黏度。该类物质有纤维素酯、环氧乙烷、藻酸盐、角叉胶、聚丙烯酰胺、羟乙基聚合物和聚乙烯醇等，掺量为水泥重量的0.2%～0.5%。

② 吸附在水泥颗粒表面的水溶性有机絮凝剂，由于促进粒子间的相互吸附而提高黏度，该类物质包括带羧基的苯乙烯共聚物，合成的多元电解质和天然水溶胶。此类物质掺量为水泥重量的0.01%～0.10%。

③ 各种有机物质能提高粒子间的相互吸附力，并同时在水泥浆体中提供了补充的超细粒子。该类材料包括石蜡乳液、聚丙烯乳液以及其他聚合物，其掺量为水泥重量的0.10%～1.5%。

④ 比表面积大的无机材料，这类材料能提高混凝土拌合物的保水能力。该类物质包括细硅藻土、硅灰、石棉粉和其他纤维材料，掺量为水泥重量的1%～25%。

⑤ 无机材料，这类材料对砂浆体提供了补充的细颗粒，该类物质包括粉煤灰、高岭土、硅藻土、未处理或煅烧的火山灰材料及各种石粉等，掺量为水泥重量的1%～25%。

只有本身有火山灰活性或水硬活性的材料掺量才可超过2%（即④和⑤类材料）。这种外掺料一般作为减少水泥用量的替代物。

泵送混凝土通过管路的运动模式按塞流的方式流动。混凝土柱芯通过邻近管壁的环形薄浆膜滑动，这层膜通过在泵送压力下的混凝土塞的挤压，不断被新的薄膜代替。润滑膜的体积和黏度的控制，保证了混凝土柱芯平滑、连续通过。必须保持润滑膜包住集料空隙系统，使薄浆缓慢进入管路和混凝土塞之间的界面，并使水泥浆的黏度达到能通过孔道充分流动的程度。

根据上述理论，水泥用量210 kg/m^{3}以下的贫混凝土因水泥浆的黏度小使其易于通过集料空隙的通路。相反，水泥用量大于300 kg/m^{3}的富混凝土，水泥浆的黏度大，使流到管路和混凝土的界面的浆量不足。水泥用量中等的混凝土，水泥浆的黏度使薄浆达到了最佳流动性能。外加剂的应用有助于三种水泥用量的混凝土都能连续泵送，在每一种情况下，外加剂改善各种水泥浆的流动性能，帮助其得到和保持最佳流动条件。

鉴于上述的情况，复合泵送剂的组成，应根据具体情况而选择，不一定都含有上述的组分。

1.3.3 混凝土外加剂的适用范围

混凝土外加剂的品种多样、功能各异，在混凝土、砂浆中合理地应用外加剂，分别可获得多种改性功能。

（1）外加剂的主要功能

① 改善混凝土或砂浆拌合物施工时的和易性；

② 提高混凝土或砂浆的强度及其他物理力学性能；

③ 节约水泥或代替特种水泥；

④ 加速混凝土或砂浆的早期强度发展；

⑤ 调节混凝土或砂浆的凝结硬化速度；
⑥ 调节混凝土或砂浆的含气量；
⑦ 降低水化初期水化热或延缓水化放热；
⑧ 改善拌合物的泌水性；
⑨ 提高混凝土或砂浆耐各种侵蚀性盐类的腐蚀性；
⑩ 减弱碱－集料反应；
⑪ 改善混凝土或砂浆的毛细孔结构；
⑫ 改善混凝土的泵送性；
⑬ 提高钢筋的抗锈蚀能力；
⑭ 提高集料与砂浆界面的黏结力，提高钢筋与混凝土的握裹力；
⑮ 提高新老混凝土界面的黏结力；
⑯ 改变砂浆及混凝土的颜色。

(2) 混凝土外加剂的选用

混凝土外加剂的选用见表 10.3-8。

表 10.3-8 混凝土外加剂的选用

混凝土种类	外加剂品种 / 使用目的	高效减水剂	缓凝高效减水剂	普通减水剂	早强减水剂	早强剂	引气减水剂	引气剂	缓凝减水剂	缓凝剂	防水剂	膨胀剂	泵送剂	防冻剂	速凝剂	絮凝剂	阻锈剂
改善新拌混凝土	降低单位用水量	√	√	√	√		√	√	√				√				
	降低单位水泥用量	√	√	√	√		√		√								
	提高工作性	√	√	√	√		√	√	√	√			√				
	提高黏性	√	√	√	√		√	√	√	√							
	引气						√	√									
	降低坍落度损失		√	√			√		√	√			√				
	改善泵送性		√	√			√	√	√	√			√				
	改善加工性能		√	√			√	√	√	√							
改善硬化中混凝土性能	延长凝结时间		√	√					√	√							
	缩短凝结时间	√			√	√											
	减少泌水	√		√	√		√	√									
	防冻													√			
	降低早期水化热		√						√	√							
	减少早期龟裂		√	√			√	√	√	√							
	改善加工性			√	√		√	√	√								
	提高早期强度	√			√	√	√										
改善硬化后混凝土性能	提高长期强度	√	√	√	√				√	√							
	降低水化热	√	√	√					√	√							
	提高抗冻性						√	√									
	减少收缩	√	√				√	√	√			√					
提高耐久性	提高抗冻融性						√	√									
	降低吸水性						√	√			√	√					
	降低碳化速度	√	√	√	√		√	√	√	√							
	降低透水性						√	√			√	√					
	降低 ARR	√	√	√	√		√	√	√	√	√						
	提高抗化学腐蚀性	√	√	√	√		√	√	√	√							
	防止钢筋锈蚀																√
生产特种混凝土	轻混凝土	发泡剂、起泡剂															
	预填集料混凝土	预填集料压浆混凝土用外加剂															
	膨胀混凝土											√					
	超高强混凝土	√	√														
	水中混凝土															√	
	喷射混凝土														√		

每一种外加剂除主要功能外，还有一种或几种辅助功能，在确定混凝土种类后，可根据使用外加剂的主要目的，按主要功能进行选择。但有时可选用的不只是一种，在可选用几种外加剂的情况下，可通过混凝土试配后，结合技术经济效益分析，最后再确定一种。

1.3.4 应用外加剂的注意事项

在了解外加剂功能与根据使用目的选用外加剂品种后，要获得预期的使用效果，在使用中有许多问题是值得注意的，否则难以达到预期的效果。

(1) 外加剂与水泥的适应性

按国家或行业标准检验合格的外加剂，在有的水泥系统中，存在掺量高、混凝土坍落度损失快的现象；而在另一些水泥系统中，在搅拌后 90 min 内大坍落度仍能保持，没有离析和泌水现象。前者，外加剂和水泥是不适应的，后者是适应的，外加剂与水泥适应与否，目前还不能定量地表示，大多以在外加剂和水泥系统中，掺入某种功能性外加剂能否达到预计的效果来表示是否适应。水泥和外加剂的适应性受诸因素的影响。

影响高效减水剂和水泥适应性的因素是多方面的、错综复杂的，其主要因素有水泥的物化性能、高效减水剂的性能以及混凝土拌合物的性能，以下简要叙述其影响。

1) 萘系高效减水剂性能的影响

① 萘的磺化程度和磺化产物；

② 萘系减水剂分子量的大小；

③ 平衡离子；

④ 减水剂的状态。

2) 水泥物理－化学性能的影响

① 水泥的矿物组成；

② 石膏的形态和掺量；

③ 混合材的种类；

④ 水泥的细度；

⑤ 水泥的陈放时间；

⑥ 水泥的碱含量。

3) 混凝土拌合物的性能 混凝土拌合物自身的参数，即 W/B（水胶比）、集料种类和级配也将明显地影响到高效减水剂对水泥的分散效果。低 W/B 是高强高性能混凝土特有的要求，这种情况下，与水泥或高效减水剂有关的许多因素的影响作用都被加重了。必须指出，普通混凝土用水量在 160～200 kg/m^3，高强高性能混凝土用水量在 120～150 kg/m^3。而实际上，当用水量较少时，在新拌混凝土中出现的各种作用必须争夺水分子（表面湿润、水泥水化、电解质的溶液化和水合作用），由于孔隙水量有限，在普通混凝土（即 $W/C \geqslant 0.50$）中发生的化学反应必然受到强烈的干扰，在这种条件下，水泥和给定的高效减水剂之间适应性也就会发生不利的影响。

高效减水剂与水泥之间的不适应造成了混凝土质量的波动。因此，外加剂和水泥生产商必须采取必要的措施减少或避免不适应的现象发生。

① 重视控制水泥中硫酸钙的含量和溶解速度。水泥生产厂家必须重视控制水泥中硫酸钙的含量和溶解速度。这种控制对水泥生产厂家来说是没有什么困难的。因为控制 C_3A 的水化取决于孔隙溶液中的硫酸盐离子的平衡，大量的 SO_4^{2-} 可能导致急凝，然而量少也可以导致急凝。

② 加强磨机内物料温度的控制。实施 ISO 新标准后，在提高水泥比表面积的同时，加强磨机内物料温度的控制，避免温度过高和过低，水泥中半水石膏过多或过少将影响到高效减水剂和水泥的适应性。

③ 选择适宜的水泥品种。在配制高性能混凝土时，必须选择高性能混凝土的最佳组成，很重要的是要选择流变性好、早期反应性能低的水泥，也就是说，一经搅拌仅结合少量水的水泥或形成钙矾石少的水泥。

④ 改变减水剂的掺加方法。配制混凝土时采用后掺法或分批添加法等措施掺加减水剂，改善混凝土的工作性。同掺时，高效减水剂与水泥中 C_3S 反应生成有机与无机的络合物，后掺时，高效减水剂仅有少量被钙矾石所吸收，所以坍落度损失小。

⑤ 使用反应性高分子化合物。使用反应性高分子化合物，使该化合物在碱性条件缓慢反应，从而使混凝土坍落度损失减少，以改善混凝土的工作性。

总之，高效减水剂和水泥之间的适应性是一个十分错综复杂的问题，目前还不能完全从理论上来解释这一现象。工程现场遇到的一些问题，还必须用试验的方法尝试着去解决。

(2) 外加剂的掺量

各种外加剂都有自己的适宜掺量，若掺量过小，达不到预期效果，若掺量过大，不仅不经济合理，而且还可能造成工程事故。如引气剂掺量过大，会造成混凝土强度下降，达不到设计强度；若缓凝剂或缓凝减水剂掺量过大，可能会造成混凝土不凝结或强度下降。

(3) 几种外加剂复合使用

同时添加几种外加剂于混凝土中必须进行适应性试验，否则也会造成工程质量事故，如冬期施工，掺了防冻剂，又掺早强剂，结果两种外加剂中同种组分会超标，造成混凝土裂缝和强度下降。

(4) 液体外加剂

添加液体外加剂，应注意在拌合用水量中扣减液体外加剂的水量，否则会造成水胶比不准确，影响混凝土强度。

1.3.5 混凝土外加剂的现状和发展方向

混凝土外加剂是混凝土工艺学的一项新技术，几乎所有的混凝土、砂浆和水泥净浆都可以通过外加剂来改善性能，所以混凝土外加剂的研究受到混凝土工程界的极大重视，而且不断取得新的成果。

我国混凝土外加剂的发展，大致可分为两个阶段，第一阶段是 20 世纪 50 年代建筑材料科学研究院（原重工业部基本建设研究所）和水利科学研究院研究应用松香树脂类引气剂；铁道科学研究院研究应用木质素磺酸盐塑化剂，并且推广应用于官厅水库、佛子岭水库和武汉长江大桥等工程；第二阶段是 70 年代，由南京水科院等单位组成的协作组对 NNO 复合减水剂进行大量的试验；中国建筑材料科学研究院也于 1973 年率先进行合成高效减水剂研究，先后以萘、洗油、蒽油等合成了萘系减水剂、建 1 和 AF 三种高效减水剂，其后进行多品种复合外加剂的研究。与此同时，许多科研院校也相继对萘系减水剂进行研究并取得了相应的研究成果。1990 年以后又开展了氨基磺酸盐和聚羧盐系高效减水剂的研究，目前产品亦已用于工程。从当前我国外加剂的研究水平来看，国外有的外加剂品种我国都已经有了研究和生产。根据中国混凝土外加剂协会的统计资料，1999 年我国外加剂总量达 123 万吨，其中高效减水剂约 20 万吨，普通减水剂 8 万吨，速凝剂 8 万吨，膨胀剂 25 万吨，缓凝剂 1 万吨，其余为引气剂和各种复合型外加剂。掺外加剂混凝土约占混凝土总量的 30%，从使用量来说，与发达的工业国家相比还是有较大的差距。

外加剂的发展方向与水泥和混凝土的发展方向紧密相关。新型高效减水剂应是减水率高、对混凝土性能副作用小的高效减水剂。此外还应满足下列要求：①能够应用于各种不同的潜在用户；②易于生产和供应；③易于计量和使用；④与其他常用外加剂的适应性好；⑤对应用不当（或过量使用）所产生的问题有适当的了解；⑥试验参数在不可避免波动时，可预测其性能；⑦所有组成和工艺对环境影响小；⑧

经济效益好。

高效减水剂今后的发展方向是在高效减水剂中添加辅助外加剂（复配），以弥补高效减水剂性能上的缺点，到目前为止，复合型外加剂已得到广泛的应用；通过改变分子参数（分子量、分子量分布、磺化程度）或用其他相容性单体取代形成共聚物来代替广泛应用的萘系和蜜胺系高效减水剂；设计出有分子特性的各种“理想”聚合物。

萘系减水剂是当今我国使用最为广泛的混凝土外加剂之一。目前萘系减水剂已实现了：

① 形成了成熟稳定的磺化和缩合工艺，可保证产品质量；

② 有广泛的实用性，与其他外加剂（如引气剂、调凝剂、抗离析剂等）的适应性好，已长期应用取得较好的经济效益；

③ 使用简便，超掺量使用时混凝土性能比目前聚丙烯酸盐产品超掺量使用混凝土性能更好预测；

④ 对环境影响小，在硬化混凝土中的萘系高效减水剂对环境无不利影响；

⑤ 所用原材料大部分为工业副产品，有利于节约资源，与促进混合水泥的发展、减少对环境影响的发展方向是一致的。

由此可以预测，高效减水剂今后有利于萘磺酸盐高效减水剂的发展，但未必是它们现在的形式，为了促进其更广泛的应用，通过共聚的方法使其性能继续优化，在研究和开发方面已显示出有希望的产品。预计今后一段时间内可能只有少部分的萘系产品被其他产品所替代。

总之，化学外加剂的开发和应用肯定将会更多地采用优化模式，其新品种和数目会日渐增多，因此，也需要提高相应的标准规范，以指导新产品的推广和应用。

1.4 矿物掺合料和矿物外加剂

有时为了节约高标号水泥和保证混凝土混合料具有必要的工作性，在混合料中掺入一定量的磨细矿物材料。这些掺合料可在粉磨水泥时掺入，也可在配制混凝土混合料时加入。可作为掺合材料的有如下几类。

① 具有弱自硬性的材料，如碱性粒状高炉矿渣、某些炉渣和烧页岩灰。

② 不能自行硬化，但能够与水泥水化析出的氢氧化钙或者与加入的石灰相互作用。而形成较强较稳定的胶结物质的一些活性水硬性材料。例如酸性粒状高炉矿渣、炉渣、粉煤灰、轻烧黏土、烧页岩以及含有非晶状氧化硅的火山岩石和沉积岩石，火山岩石有浮石、凝灰岩、火山灰，沉积岩石如有硅藻石、蛋白石等。

③ 微活性掺合料（填充料），各种岩石风化分解的产物，如砂、粉石英、黄土、黏土及砂质黏土等。

作为活性掺料用的矿物掺合料，其活性指标不应低于有关规定，粉磨细度不小于水泥的细度。对混凝土有害的有机杂质、未燃煤及可溶盐类的含量不得大于有关规定的限值。

矿物外加剂也是配制高性能混凝土的重要措施之一。在配制高性能混凝土时掺入大量的矿物外加剂可降低温升、改善工作性，增进后期强度，并可以改善混凝土的内部结构，提高抗腐蚀能力。尤其是矿物外加剂抑制混凝土的碱-集料反应的作用已引起了有关人员的注意。常用的矿物外加剂的品种有超磨细矿渣、硅灰、粉煤灰和磨细天然沸石等，国内习惯上称其为掺合料。本书中称其为矿物外加剂，一方面与现在正在制定的其产品技术标准命名一致，另一方面所用的这种磨细的矿物外加剂与以前用于水泥混合材或用于降低混凝土成本和降低水化热为目的的矿物材料在性能上有显著不同，例如矿渣水泥，一般地说由于矿渣比熟料难磨，当熟料磨到一定细度，矿渣仍不够细，以致水泥的保水性差、早期强度低，其混凝土的耐久不好，在硅酸盐水泥熟料中加入4%二水石膏，磨至比表面积为305 m^2/kg 的硅酸盐水泥（PI），在其中分别掺用40%比表面积为310 m^2/kg 磨细矿渣和比面积为700 m^2/kg 超磨细矿渣矿物外加剂等量取代的硅酸盐水泥，配成矿渣硅酸盐水泥（SP和SC），其胶砂强度试验结果见表10.3-9。

表10.3-9 用不同细度磨细矿渣等量取代水泥配成矿渣水泥胶砂的试验结果

水泥	流动度/mm	凝结时间/min		抗压强度和抗折强度/MPa		
		初凝	终凝	3 d	7 d	28 d
PI	163.5	194	335	35.3/6.6	45.6/7.2	59.7/9.1
SP	175.0	261	402	21.0/4.8	35.9/5.9	55.4/7.4
SC	178.0	257	400	38.9/6.1	55.6/8.4	68.9/9.9

从表10.3-9中的试验结果可以看出，掺入普通细度矿渣的SP水泥，3 d、7 d、28 d各龄期强度都低于硅酸盐水泥强度，而掺入超磨细矿渣的SC水泥，3 d、7 d、28 d的强度都显著地高于纯硅酸盐水泥。这说明普通细度的矿渣，由于颗粒较粗，水化慢，而超磨细矿渣，由于颗粒较细，水化快，并发挥了磨细矿渣的填充和改善集料界面作用，所以各龄期强度都较高。所以将普通细度各种外掺物称为外掺料（掺合料），而将超磨细的各种掺合料称为矿物外加剂。

将两者加以区分是必要的，美国在标准中就将这类掺合料称为矿物外加剂。1997年11月土耳其水泥协会召开了水泥混凝土矿物外加剂当前进展和成就的第一次国际会议，以讨论矿物外加剂研究的最新成果。常用的矿物外加剂包括如下几种。

1.4.1 磨细矿渣

矿渣是在炼铁炉中浮于铁水表面的溶渣，排出时用水急冷，得到水淬矿渣，生产矿渣水泥和磨细矿渣外加剂都是用的这种粒状渣。

矿渣磨成磨细矿渣，取代混凝土中部分水泥后，流动性提高，泌水量降低，缓凝，早期强度可与硅酸盐水泥混凝土强度相当，后期强度高，耐久性好。近年来由于高强高性能混凝土、高耐久性和高流动性混凝土的开发研究，磨细矿渣外加剂得到了广泛的应用。

典型的水淬磨细矿渣颗粒分析和化学成分结果见表10.3-10和表10.3-11。

表10.3-10 矿渣粒径分布分析结果

矿渣种类	粒径分布/%						平均粒径/μm	相对密度
	<2 μm	<4 μm	<8 μm	<16 μm	<32 μm	<64 μm		
WS-400	13.9	19.5	32.4	53.3	78.6	92.6	14.5	2.89
WS-600	32.5	42.8	64.9	87.5	100.0	100.0	4.9	—
WS-700	29.6	40.4	62.1	85.0	—	—	5.3	—
WS-800	45.1	56.4	81.1	95.2	—	—	2.5	2.90
SS-300	15.1	15.1	23.9	35.0	61.8	92.0	21.2	2.87

注：WS为武钢磨细矿渣（按比表面积分为4级，即400 m^2/kg, 600 m^2/kg, 700 m^2/kg 和800 m^2/kg），SS为首钢磨细矿渣。

表 10.3-11 矿渣的化学成分分析

矿渣种类	化学成分/%							
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	烧失量
WS	34.35	15.26	1.40	36.8	9.1	0.29	0.61	2.01
SS	33.56	14.40	0.33	40.39	11.20	0.57	0.57	—

性能良好的磨细矿渣具有不规则的颗粒外形及细小的颗粒尺寸，水淬渣基本上为玻璃体，基本上不含结晶产物。矿渣的指标如下。

水硬性指数：$\frac{CaO}{SiO_2}=1.07$

碱度：$\frac{CaO+MgO+Al_2O_3}{SiO_2}=1.78$

密度：约 2.9×10^3 kg/m^3

1.4.2 硅灰（SF）

硅灰（silica fume）又称硅粉，是铁合金厂在冶炼硅铁合金或金属硅时，从烟尘中收集的一种飞灰。随着有、无热回收系统装置的不同，收集的硅灰的含碳量及颜色也不一样。带热回收系统回收的硅灰，由于回收系统温度高（700～800℃），使硅灰中所含的大部分碳都能燃烧掉，收集的硅灰含碳量很少，产品呈白色或灰白。无热回收装置的系统，由于气体温度低（200～300℃），硅灰中含有一定的未完全燃烧的碳，产品呈暗灰色。用氮气吸附方法测定，硅灰的比表面积可达 2×10^5 m^2/kg 以上，平均粒径小于 0.1 μm，比水泥颗粒细两个数量级。硅灰中 SiO_2 的含量依所生产的硅合金的类型不同，SiO_2 的含量变化较大，高的达 90%～98%，最低的只有 25%～54%。用于混凝土的硅灰，SiO_2 应大于 85%。混凝土中硅灰的掺量控制在 5%～10%之间，由于硅灰的比表面积大，掺入硅灰后，混凝土的用水量增大，需改变高效减水剂掺量来调节混凝土的用水量。由于硅灰的价格较贵，考虑到混凝土的成本，一般只在 C80 级以上的混凝土中才掺入适量的硅灰。

我国的天津、贵州和湖北三地都有硅灰生产，均为灰白色粉末，密度为 2.1×10^3～2.2×10^3 kg/m^3，平均粒径 0.1×10^3～0.2 μm，约 80%颗粒的粒径在 4 μm 以下，比表面积为 150 000～200 000 m^2/kg，表 10.3-12 为三种硅灰的化学成分。

表 10.3-12 硅灰的化学成分 %

产品	损耗	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	总计
湖北	3.25	93.15	1.08	0.89	0.52	1.08	99.97
天津	2.28	95.81	0.31	0.40	0.31	0.83	99.94
贵州	2.38	93.24	1.16	1.61	0.42	0.71	99.52

掺入磨细矿渣和硅灰后，胶凝材料系统的水化放热量发生了很大的变化，按照 GB/T 12959—91 水泥水化热测定方法（溶解热法），测试结果见表 10.3-13。

表 10.3-13 采用了 GB/T 12959—91 溶解热法测定的胶凝材料系统水化热

系统	组 成	放热量/J·g^{-1}		
		1 d	3 d	60 d
A	100%水泥	47.5	144.0	265.0
B	60%水泥+30%矿渣(500 m^2/kg)+10%硅灰	57.0	129.5	261.5
C	70%水泥+30%矿渣(800 m^2/kg)	125.6	318.6	359.0
D	60%水泥+30%矿渣(800 m^2/kg)+10%硅灰	74.0	162.0	281.0

结果表明，硅灰取代等重量水泥时，系统的水化放热量将明显增大。矿渣细度较低时（比表面积为 500 m^2/kg），用矿渣取代等重量的水泥不会增大体系的水化放热量，甚至会有所降低。矿渣细度很大（比表面积为 800 m^2/kg）时，用磨细矿渣等重量取代水泥时将使体系的水化放热量大大提高，在较早龄期时（3 d 和 1 d）为纯水泥系统的 2 倍多，在 60 d 龄期时仍比纯水泥系统高出 35%。这表明磨细矿渣在水泥水化过程中有明显的促进作用。

按照 GB 2022—80 直接法测定的结果见表 10.3-14。

表 10.3-14 采用 GB 2022—80 直接法测定的胶凝材料系统水化放热量

系统	组 成	放热量/J·g^{-1}	
		3 d	7 d
E	100%水泥	273	293
F	70%水泥+30%矿渣(比表面积 400 m^2/kg)	237	288
G	70%水泥+30%矿渣(600 m^2/kg)	246	292
H	70%水泥+30%矿渣(800 m^2/kg)	286	312
I	50%水泥+50%矿渣(400 m^2/kg)	190	251
J	50%水泥+50%矿渣(800 m^2/kg)	266	292
K	90%水泥+10%硅灰	282	316
L	60%水泥+30%矿渣+10%硅灰(800 m^2/kg)	256	284
M	70%水泥+30%矿渣(800 m^2/kg)+1.0%高效减水剂	249	272
N	70%水泥+30%矿渣+1.0%高效减水剂+0.2%缓凝剂	48	198

测试得到相同的规律，即硅灰增大系统的水化放热量，而矿渣的影响则随比表面积的不同而有所不同，而且与矿渣的掺量也有明显关系，例如，对于 800 m^2/kg 细度的磨细矿渣，掺量为 30%时，各龄期的水化放热量与纯水泥基本相等。比较系统 H、M 和 N，加入 1.0%的高效减水剂后，系统的各龄期水化放热量均明显降低，甚至低于纯水泥系统的相应值。再加入 0.2%的缓凝组分后，系统的水化放热量更是大幅度降低，3 d 龄期的影响更为显著，加入缓凝组分后，系统的水化放热量仅为未加时的 17%，在 7 d 时也仅为未掺时的 60%，这说明缓凝组分大大延缓了胶凝材料系统的水化放热过程。

1.4.3 粉煤灰

粉煤灰也叫飞灰（fly ash），是由燃煤电厂烟囱收集的灰尘。一般地说，粉煤灰比水泥还细，含有大量球状玻璃珠（中空或实心的）以及少量的莫来石、石英等结晶物质。原状灰的细度和电厂制煤系统及收尘装置有关，含碳量与锅炉性质及燃烧技术有关。粉煤灰的需水量与其组成有关，用于高性能混凝土的粉煤灰需水量之比应小于 1，含碳量最好小于 3%。

在我国北方地区两个较有代表性的热电厂，即内蒙元宝山热电厂和北京西高井热电厂的粉煤灰的性能见表 10.3-15 和表 10.3-16。

表 10.3-15 试验用粉煤灰的化学成分 %

粉煤灰	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	MnO	TiO_2	P_2O_5
Y1	58.06	20.73	8.86	3.43	1.52	2.58	1.90	0.10	0.91	0.47
Y2	57.57	21.91	7.72	3.87	1.68	2.51	1.54	0.08	0.95	0.37

表 10.3-16 试验用粉煤灰的性能指标

粉煤灰	细度（45 μm 筛余）	需水量/%	烧失量/%
Y1	9.8	92	1.82
Y2	17.6	98	2.12
X1	11.4	96	5.15
X2	20.0	103	5.15

注：Y1 为元宝山电厂一级灰；Y2 为元宝山电厂二级灰；X1 为西高井磨细灰；X2 为西高井混排灰（达到二级灰的标准）。

1.5 混凝土拌合用水

水是混凝土的主要组分。水质不纯可能会影响到混凝土的凝结时间和强度，水中有害物质可能会影响钢筋锈蚀，也能使混凝土表面出现污斑或影响到混凝土的耐久性，混凝土拌合用水应符合 JGJ 63—89 标准的要求。

一般条件下拌合混凝土几乎可以采用任何天然水，只要它不含有过量的盐类，特别是硫酸盐和酸性化合物以及有机杂质。如果水中盐类的总含量超过 5 000 mg/L，或硫酸盐含量超过 2 700 mg/L，或 pH < 4 时都不能用于拌制混凝土。不允许使用富有有机杂质的沼泽水，不允许使用含有腐殖酸或其他酸、盐的污水和工业废水。

含有盐类的海水拌制混凝土后，会在混凝土的表面生成盐霜（特别是在炎热的气候条件下）。不能用海水拌制矾土水泥混凝土。

2 混凝土配合比设计及制备

混凝土配合比是指混凝土中水泥、水、砂及石子四种材料用量之间的比例关系。常用的表示方法有两种：一是以每立方米混凝土中各项材料的质量来表示。例如：水泥（C）300 kg，水（W）180 kg，砂（S）720 kg，石（G）1 200 kg，每立方米混凝土材料总量为 2 400 kg；另一种表示方法是以各项材料间的用量比例来表示，例如上例可换算为：

水泥∶砂∶石 = 300∶720∶1 200 = 1∶2.4∶4.0

水灰比 = 180/300 = 0.60

配合比设计的任务就是根据各项组成材料的技术性能及混凝土的施工条件，确定出能满足工程所要求的技术经济指标时这些材料的用量。

2.1 混凝土配合比的设计

2.1.1 配合比设计的要求

第一，要满足混凝土的强度要求；第二，混凝土拌合物具有适应施工条件流动性（坍落度）与良好的和易性；第三，对某些使用于特殊条件下的工程，还要满足如抗冻性与抗侵蚀等耐久性要求；第四，节约水泥，降低工程成本。

2.1.2 确定配合比参数的原则与方法

配合比设计实质上就是确定四项材料的用量之间的三对比例关系，即水与水泥、砂与石以及水泥浆与集料的比例关系。这三对比例关系确定后，混凝土的配合比也就确定了（图 10.3-3）。

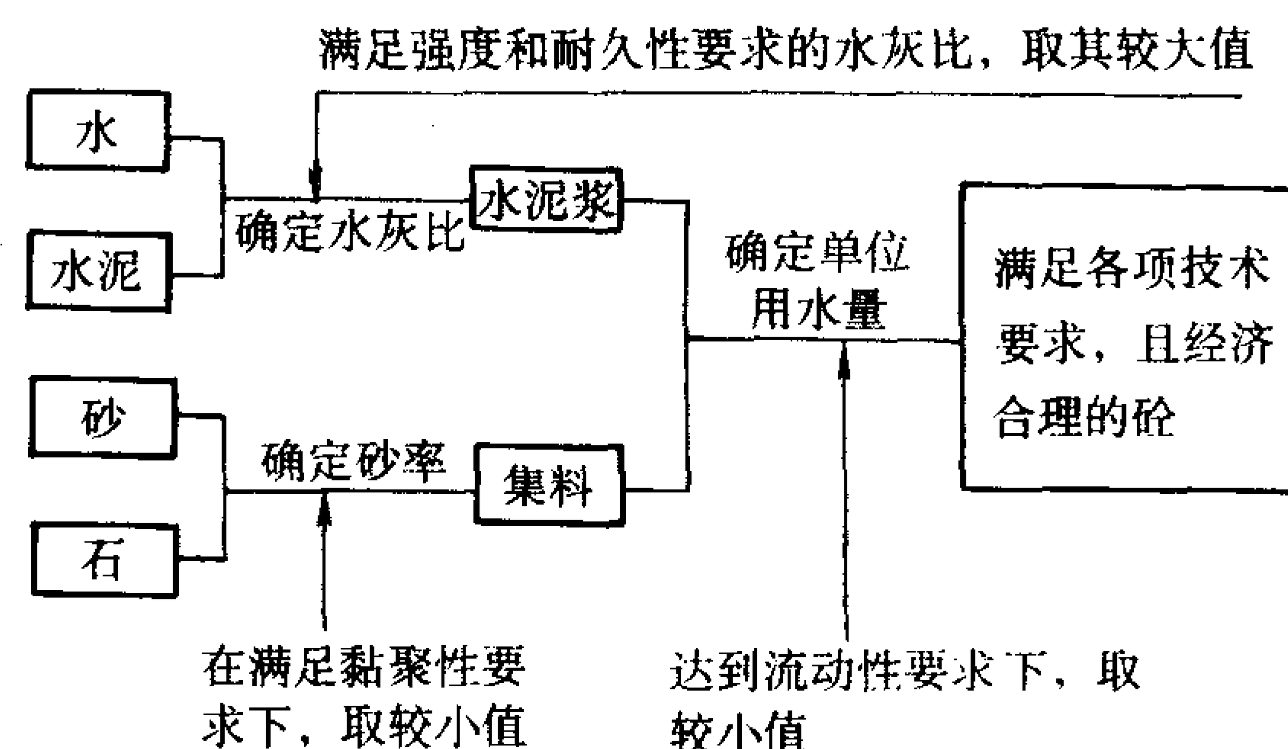


图 10.3-3 混凝土配合比三对比例关系

2.1.3 混凝土配合比的计算

（1）计算配制强度

混凝土配制强度应按式（10.3-3）计算：

$$f_{cu,0} \geq f_{cu,k} + 1.645\sigma \qquad (10.3\text{-}3)$$

式中，$f_{cu,0}$ 为混凝土配制强度，MPa；$f_{cu,k}$ 为混凝土设计龄期的强度标准值，MPa；σ 为混凝土强度标准差，MPa。

1）遇有下列情况时应提高混凝土配制强度

① 现场条件与试验室条件有显著差异时；

② C30 级及其以上强度等级的混凝土，采用非统计方法评定时。

2）混凝土强度标准差宜根据同类混凝土统计资料计算确定，并应符合下列规定：

① 计算时，强度试件组数不应少于 25 组。

② 当混凝土强度等级为 C20 和 C25 级，其强度标准差计算值小于 2.5 MPa 时，计算配制强度用的标准差应取不小于 2.5 MPa；当混凝土强度等级等于或大于 C30 级，其强度标准差计算值小于 3.0 MPa 时，计算配制强度用的标准差应取不小于 3.0 MPa。

③ 当无统计资料计算混凝土强度标准差时，其值应按现行国家标准《混凝土结构工程施工及验收规范》的规定取用。

（2）求出相应的水灰比

混凝土强度等级小于 C60 级时，混凝土水灰比宜按下式计算：

$$W/C = \frac{\alpha_a f_{ce}}{f_{cu,0} + \alpha_a \alpha_b f_{ce}} \qquad (10.3\text{-}4)$$

式中，α_a、α_b 为回归系数；f_{ce} 为水泥 28 d 抗压强度实测值，MPa。

1）当无水泥 28 d 抗压强度实测值时，f_{ce} 值可按下式确定：

$$f_{ce} = \gamma_c f_{ce,g} \qquad (10.3\text{-}5)$$

式中，γ_c 为水泥强度等级值的富余系数，可按实际统计资料确定；$f_{ce,g}$ 水泥强度等级值（MPa）。

2）f_{ce} 值也可根据 3 d 强度或快测强度推定 28 d 强度关系式推定得出：

回归系数 α_a 和 α_b 宜按下列规定确定：

①回归系数 α_a 和 α_b 应根据工程所使用的水泥、骨料，通过试验由建立的水灰比与混凝土关系式确定；

② 当不具备上述试验统计资料时，其回归系数可按表 10.3-17 选用。

表 10.3-17 回归系数选用表

系数 \ 石子品种	碎石	卵石
α_a	0.46	0.48
α_b	0.07	0.33

（3）选取每立方米混凝土用水量，计算水泥用量

1）每立方米混凝土用水量的确定

① 干硬性和塑性混凝土用水量的确定。

（a）水灰比在 0.40～0.80 范围时，根据粗骨料的品种、粒径及施工要求的混凝土拌合物稠度，其用水量可按表 10.3-18、表 10.3-19 选取。

表 10.3-18 干硬性混凝土的用水量 kg·m⁻³

拌合物稠度		卵石最大粒径			碎石最大粒径		
项目	指标	10 mm	20 mm	40 mm	16 mm	20 mm	40 mm
维勃稠度	16～20 s	175	160	145	180	170	155
	11～15 s	180	165	150	185	175	160
	5～10 s	185	170	155	190	180	165

表 10.3-19 塑性混凝土的用水量（kg/m³）

拌合物稠度		卵石最大粒径				碎石最大粒径			
项目	指标	10 mm)	20 mm	31.5 mm	40 mm	16 mm	20 mm	31.5 mm	40 mm
坍落度	10～30 mm	190	170	160	150	200	185	175	165
	35～50 mm	200	180	170	160	210	195	185	175
	55～70 mm	210	190	180	170	220	205	195	185
	75～90 mm	215	195	185	175	230	215	205	195

注：1. 本表用水量采用中砂时的平均取值。采用细砂时，每立方米混凝土用水量可增加 5～10 kg；采用粗砂时，则可减少 5～10 kg。
2. 掺用各种外加剂或掺合料时，用水量应相应调整。

(b) 水灰比小于 0.40 的混凝土以及采用特殊成形工艺的混凝土用水量应通过试验确定。

② 流动性和大流动性混凝土的用水量按下列步骤计算。

(a) 以本规程表 10.3-19 中坍落度 90 mm 的用水量为基础，按坍落度每增大 20 mm 用水量增加 5 kg，计算出未掺外加剂时的混凝土的用水量；

(b) 掺外加剂时的混凝土用水量可按下式计算：

$$m_{wa} = m_{w0}\ (1-\beta) \tag{10.3-6}$$

式中，m_{wa}为掺外加剂混凝土每立方米混凝土的用水量，kg；m_{w0}为未掺外加剂混凝土每立方米混凝土的用水量，kg；β为外加剂的减水率，%，应经试验确定。

2) 计算水泥用量　每立方米混凝土的水泥用量（m_{c0}）可按下式计算：

$$m_{c0} = \frac{m_{w0}}{W/C} \tag{10.3-7}$$

3) 混凝土的最大水灰比和最小水泥用量应符合下表 10.3-20。

表 10.3-20 混凝土的最大水灰比和最小水泥用量

环境条件		结构物类别	最大水灰比			最小水泥用量/kg		
			素混凝土	钢筋混凝土	预应力混凝土	素混凝土	钢筋混凝土	预应力混凝土
干燥环境		正常的居住或办人用房屋部件	不作规定	0.65	0.60	200	260	300
潮湿环境	无冻害	高湿度的室内部件 室外部件 在非侵蚀性土和（或）水中的部件	0.70	0.60	0.60	225	280	300
	有冻害	经受冻害的室外部件 在非侵蚀性土和（或）水中且经受冻害的部件 高湿度且经受冻害的室内部件	0.55	0.55	0.55	250	280	300
有冻害和除冰剂的潮湿环境		经受冻害和除冰剂作用的室内和室外部件	0.50	0.50	0.50	300	300	300

注：1. 当用活性掺合取代部分水泥时，表中的最大水灰比及最小水泥用量即为替代前的水灰比和水泥用量。
2. 配制及 C15 级及其以下等级的混凝土，可不受本表限制。

(4) 选取砂率，计算粗骨料和细骨料的水量，提出供试配的计算配合比

当无历史资料可参考时，混凝土砂率的确定应符合下列规定。

1) 坍落度为 10～60 mm 的混凝土砂率，可根据粗骨料品种、粒径及水灰比按表 10.3-21 选取。

2) 坍落度大于 60 mm 的混凝土砂率，可经试验确定，也可在表 10.3-21 的基础上，按表坍落度每增大 20 mm，砂率增大 1%的幅度予以调整。

3) 坍落度小于 10 mm 的混凝土，其砂率应经试验确定。

4) 混凝土的砂率可按表 10.3-21 的规定选取。

5) 粗骨料和粗骨料用量的确定，应符合下列规定。

表 10.3-21 混凝土的砂率 %

水灰比	卵石最大粒径			碎石最大粒径		
	10 mm	20 mm	40 mm	16 mm	20 mm	40 mm
0.40	26～32	25～31	24～30	30～35	29～34	27～32
0.50	30～35	29～34	28～33	33～38	32～37	30～35
0.60	33～38	32～37	31～36	36～41	35～40	33～38
0.70	36～41	35～40	34～39	39～44	38～43	36～41

注：1. 本表数值系中中砂的选用砂率，对细砂或粗砂，可相应地减少或增大砂率。
2. 只用一个单粒级粗骨料配制混凝土时，砂率应适当增大。
3. 对薄壁构件，砂率取偏大值。
4. 本表中的砂率系指砂与骨总量的重量比。

① 当采用重量时，应按下列公式计算：

$$m_{c0}+m_{g0}+m_{s0}+m_{w0}=m_{cp} \quad (10.3\text{-}8)$$

$$\beta_s=\frac{m_{s0}}{m_{g0}+m_{s0}} \quad (10.3\text{-}9)$$

式中，m_{c0}为每立方米混凝土的水泥用量（kg）；m_{g0}为每立方米混凝土的粗骨料用量（kg）；m_{s0}为每立方米混凝土的细骨料用量（kg）；m_{w0}为每立方米混凝土的用水量（kg）；β_s为砂率（%）；m_{cp}为每立方米混凝土拌合物的假定重量（kg），其值可取 2 350～2 450 kg。

② 当采用体积法时，应按下列公式计算：

$$\frac{m_{c0}}{\rho_c}+\frac{m_{g0}}{\rho_g}+\frac{m_{s0}}{\rho_s}+\frac{m_{w0}}{\rho_w}+0.01\alpha=1 \quad (10.3\text{-}10)$$

$$\beta_s=\frac{m_{s0}}{m_{g0}+m_{s0}}\times 100\% \quad (10.3\text{-}11)$$

式中，ρ_c为水泥密度（kg/m³），可取 2 900～3 100 kg/m³；ρ_g为粗骨料的表观密度（kg/m³）；ρ_s为细骨料的表观密度（kg/m³）；ρ_w为水的密度（kg/m³），可取 1 000 kg/m³；α为混凝土的含气量百分数，在不使用引气型外加剂时，可取为1。

③ 粗骨料和细骨料的表观密度（ρ_g、ρ_s）应按现行行业标准《普通混凝土用碎石或卵石质量标准以及检验方法》（JGJ 53）和《普通混凝土用砂质量标准及检验方法》（JGJ 52）规定的方法测定。

6）设计混凝土配合比应采用工程实际使用的原材料，经试配、调整，符合工程质量和施工要求后确定。

2.2 混凝土的拌制

1）混凝土应采用搅拌机拌制，强制式搅拌机拌制效果更好。

2）混凝土原材料计算应准确，其允许偏差应符合下列规定（按重量计）：

水泥±1%，粗集料±2%，水±1%

矿物外加剂±1%，化学外加剂±2%

3）严格测定砂、石料含水率，一般情况每班抽测2次，雨天应随时抽测，并按测定结果调整混凝土用水量。

4）混凝土可参考图10.3-4投料顺序。

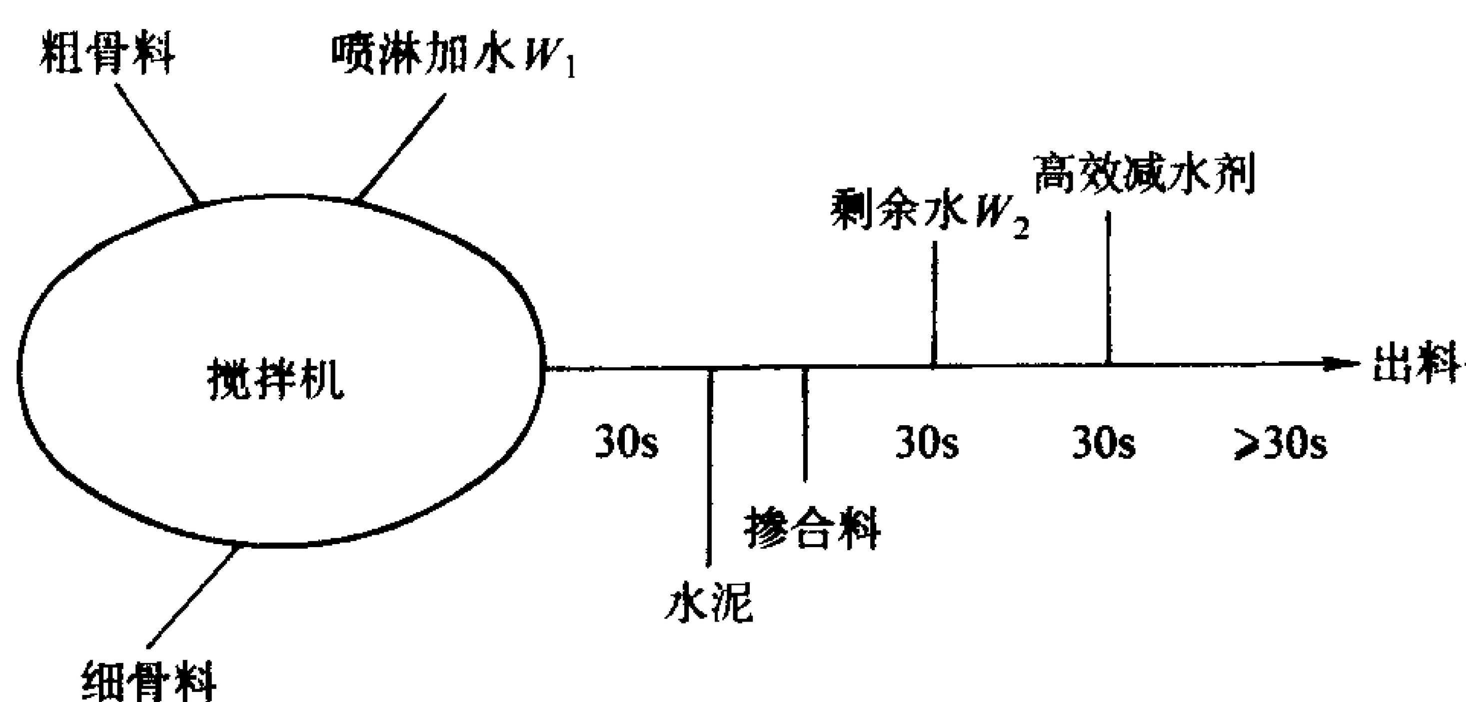


图 10.3-4 混凝土拌制投料顺序

5）拌制第一盘混凝土时，水泥和砂子用量应加大10%，其水灰比保持不变，以便搅拌机挂浆。

2.3 混凝土的运输

1）运输混凝土时，应能保持混凝土拌合物的均匀性，不应产生分层离析现象，运送容器应不漏浆，内壁光滑平整，具有防晒、防风、防雨雪、防寒设施，并宜快速运输，运送频率应保证混凝土施工的连续性。

2）运输车在装料前应将车内残余混凝土及积水排尽，当需在卸料前补掺外加剂调整混凝土拌合物的工作性时，外加剂掺入后运输车应进行快速搅拌，搅拌时间应由试验确定。

3）运至浇筑地点混凝土的坍落度应符合要求，当有离析时，应进行二次搅拌，搅拌时间应由试验确定，严禁向运输到浇筑地点的混凝土中任意加水。

4）由搅拌、运输到浇筑入模，当气温不高于25℃时，持续时间不宜大于90 min，当气温高25℃时，持续时间不宜大于60 min。当在混凝土中掺加外加剂或采用快硬水泥时，持续时间应由试验确定。

2.4 混凝土的浇筑

1）为了获得匀质密实的混凝土，浇筑时要考虑结构的浇筑区域、构件类别、钢筋配置以及混凝土拌合物的品质，选用适当机具与浇筑方法。

2）浇筑之前要检查模板及其支架、钢筋及其保护层厚度、预埋件等的位置、尺寸，确认正确无误后，方可进行浇筑。同时，还应检查对浇筑混凝土有无障碍（钢筋或预埋管线过密），必要时予以修正。

3）混凝土的一次浇筑量要适应各环节的施工能力，以保证混凝土的连续浇筑。

4）对现场浇筑的混凝土要进行监控，运抵现场的混凝土坍落度不能满足施工要求时，可采取经试验确认的可靠方法调整坍落度，严禁随意加水。在降雨雪气候下不宜在露天浇筑混凝土。

5）浇筑墙、柱等较高构件时，一次浇筑高度以混凝土不离析为准，一般每层不超过500 mm，捣平后再浇筑上层，浇筑时要注意振捣到位使混凝土充满端头角落。

6）当楼板、梁、墙、柱一起浇筑时，先浇筑墙、柱，待混凝土沉实后，再浇筑梁和楼板。当楼板与梁一起浇筑时，先浇筑梁、再浇筑楼板。

7）浇筑时要防止钢筋、模板、定位筋等移动和变形。

8）浇筑的混凝土要充填到钢筋、埋设物周围及模板内各角落，要振捣密实，不得漏振，也不得过振，更不得用振捣器拖赶混凝土。

9）分层浇筑混凝土，要注意使上下层混凝土一体化，应在下一层混凝土初凝前将上一层混凝土浇筑完毕。在浇筑上层混凝土时，须将振捣器插入下一层混凝土5 cm左右以便形成整体。

10）由于混凝土的泌水、骨料下沉，易产生塑性收缩裂缝，此时应对混凝土表面进行压实抹光，在浇筑混凝土时，如遇高温、太阳暴晒、大风天气，浇筑后应立即用塑料覆盖，避免发生混凝土表面硬结。

11）对大体积混凝土，应控制浇筑后的混凝土内外温差、混凝土表面与环境温差不超过25℃。为达到这一要求可采用以下几种措施：

① 混凝土配合比设计，应掺用矿物掺合料降低水泥用量，并采用水化热低的水泥；

② 在混凝土表面采用可靠的保温、保湿措施；

③ 降低混凝土入模温度（例如拌制混凝土可采用加冰屑或冰水降温、控制水泥及骨料温度等措施）；

④ 预埋冷却水管降低混凝土内部温度。

12）滑模施工时应保持模板平整光洁，并严格控制混凝土的凝结时间与滑模速率匹配，防止滑模时产生拉裂、塌陷。

13）板类（含底板）混凝土面层浇筑完毕后，应在初凝后终凝前进行二次抹压。

14）应按设计要求合理设置后浇带，后浇带混凝土的浇筑时间应符合设计要求，当无设计要求时，后浇带应在其两侧混凝土龄期至少6周后再进行浇筑，且应加强该处混凝土的养护工作。后浇带的接缝处应按15）条处理。

15）施工缝处浇筑混凝土前，应将接茬处剔凿干净，浇水湿润，并在接茬处铺水砂浆或涂混凝土界面剂，保证施工缝处结合良好。

2.5 混凝土的养护

1）养护是防止混凝土产生裂缝的重要措施，必须充分重视，并制定养护方案，派专人负责养护工作。

2）混凝土浇筑完毕，在混凝土凝结后即须进行妥善的保温、保湿养护，尽量避免急剧干燥、温度急剧变化、振动以及外力的扰动。

3）浇筑后采用覆盖、洒水、喷雾或用薄膜保温等养护措施；保温、养护时间，对硅酸盐水泥、普通硅酸盐水泥或矿渣硅酸盐水泥拌制的混凝土，不得少于 7 d；对掺用缓凝型外加剂或有抗渗要求的混凝土，不得少于 14 d。

4）底板和楼板等平面结构构件，混凝土浇筑收浆和抹压后，用塑料薄膜覆盖，防止表面水分蒸发，混凝土硬化至可上人时，揭去塑料薄膜，铺上麻袋或草帘、用水浇透，有条件时尽量蓄水养护。

5）截面较大的柱子，宜用湿麻袋围裹喷水养护，或用塑料薄膜围裹自生养护，也可涂刷养护液。

6）墙体混凝土浇筑完毕，混凝土达到一定强度（1～3 d）后，必需时应及时松动两侧模板，离缝约 3～5 mm，在墙体顶部架设淋水管，喷淋养护。拆除模板后，应在墙两侧覆挂麻袋或草帘等覆盖物，避免阳光直照墙面，连续喷水养护时间应符合 3）条规定；地下室外墙宜尽早回填土。

7）当混凝土外加剂对养护有特殊要求，应严格按其要求进行养护。

2.6 其他特殊措施

1）因水泥水化热产生裂缝的控制措施 在施工技术方案中，应制定好入模混凝土的温度控制、浇筑后的混凝土温度控制、养护及拆除模板后的养护等措施，并组织实施。

2）因初期冻害产生裂缝的控制措施 在施工技术方案中，应做好混凝土浇筑后初期避免遭受冻害的养护措施，并组织实施。

3 新拌混凝土的性能

3.1 工作性

混凝土的工作性的定义很难准确描述，一般认为它的全部含义应当是“流动性＋可塑性＋稳定性＋易密性”，四者缺一不可。流动性决定于分散系统中固、液相的比率，增加水的量，混合料的流动性提高。可塑性是指在一定外力作用下产生没有“脆性”的塑性变形的能力。混合料的可塑性与水灰比及水泥浆体或砂浆的含量有关。稳定性是指在分散系统中固体的重力所产生的剪切应力不超过液相的屈服应力。稳定性好的混合料，集料颗粒不发生按大小分层和泌水的现象。易密性的含义是混合料在进行捣实或振动时，克服内部的和表面的（即和模板之间的）阻力，以达到完全密实的能力。

但需要指出的是，工作性所包含的一些要求，在不同的场合下相互之间是有矛盾的。例如稳定性要求混合料应具有较高的内聚性，这样可以减少粗集料的下沉和泌水。而易密性则要求混合料具有较小的内聚力和内摩擦以捣实易于致密。因此对于混合料的工作性应当根据不同场合提出不同的要求。

根据目前的混凝土施工技术实际情况，新拌混凝土的工作性性能至少包含流动性、黏聚性两种主要性能。

3.1.1 流动性测试方法评述

众所周知，表征液体流动速度的物理参数是黏度，当切应力一定时，黏度越小，流动速度就越大；表征塑性体变形的特征参数是屈服点，应力超过屈服点，物体发生塑性变形。然而混凝土拌合料是一种非匀质的材料，既非理想的液体，又非弹性体和塑性体。它的流动性能很难用物理参数来表示。因此这里讨论的流动性完全是从工程实用的角度，表征拌合料浇筑震实难易程度的一个参数。流动性大（或好）的拌合料较易浇筑震实。

几十年来，很多混凝土学者致力于设计一种能更好反映拌合料流动性的仪器和测试方法。比较典型的测试方法有坍落度试验、密实度试验、VB 试验等。

（1）坍落度试验

坍落度试验是目前世界各国广泛应用的试验室和现场测试方法，而且是列入各国标准和规程的标准测试方法。

坍落度试验不需要复杂的仪器设备，仅需一个坍落筒，测试方法也很简单。但它却能在一定程度上表征拌合料浇筑震实的难易程度。在试验时，拌合料在它的自重作用下，克服拌合料内部颗粒间摩擦而流淌。当拌合料较干，坍落度为 0～2 cm 时，坍落度值难以反映出拌合料流动性的差异。当拌合料为富水泥浆时，坍落度值能较满意地反映浇筑难易的程度，这也是该方法目前被广泛采用的原因。

近年来各种高效减水剂问世，大流动性拌合料，甚至流态混凝土发展很快，坍落度高达 18～20 cm 以上。这时坍落度试验显然不能灵敏地反映这种大流动性拌合料的差异。如何更好地反映大流动性拌合料的流动性指标又成为目前研究的新问题。

坍落度不能用于不同容重的集料（如普通砂石集料与轻集料）配制的拌合料之间的相互比较，这是由于拌合料自身重量不同。即使坍落度相同，它们的震实难易程度并不相同。

尽管坍落度试验有这样一些局限性，但对普通混凝土拌合料，目前毕竟还是公认的比较实用而且简便的方法。因此坍落度作为表述拌合料流动性的主要指标。

（2）VB 试验

VB 试验仪示意图如 10.3-5 所示。VB 试验仪是将一标准坍落筒放置在直径为 305 mm 的圆筒内，圆筒牢固地固定在振动台上。用标准方法把拌合料填满坍落筒。开动振动台，直到玻璃板完全与拌合料表面密贴，混凝土表面气泡完全消失所需的振动时间用以表征拌合料的流动性（以 VB 秒表示之）。



图 10.3-5 VB 试验仪

这种方法对低流动性或干硬性混凝土拌合料很适用。是一种适用于试验室的试验方法，能弥补坍落度试验对低流动性拌合料灵敏度不够的不足。但此法对流动性较大的拌合料不灵敏。目前在预制构件厂还采用此法，现场浇筑的混凝土不用。

(3) 密实度试验

这是英国人提出的试验方法，列入英国标准中。此法是对一定数量的拌合料做标准数量的功后，测定拌合料所达到的密实程度。

试验装置如图10.3-6所示，它由两个截头圆锥形料斗和一个圆柱形容器所组成。试验时将拌合料缓慢地装满最上面的料斗，然后打开料斗底门，拌合料落到底下的料斗中，这个料斗比上面的料斗小，多余的料就溢出来，这就使得在标准状态下具有近似的拌合料。打开这一料斗的底门，拌合料就落到圆柱筒容器中，使镘刀刮去多余的拌合料，称重，即得到已知体积圆柱筒容器内拌合料的容重，此容重除以完全密实的拌合料容重即定义为密实因素，完全密实的拌合料容重可按拌合料各组分的绝对体积计算而得，也可将拌合料分层（每层约5 mm）注入，每层充分捣实后实际称量得。

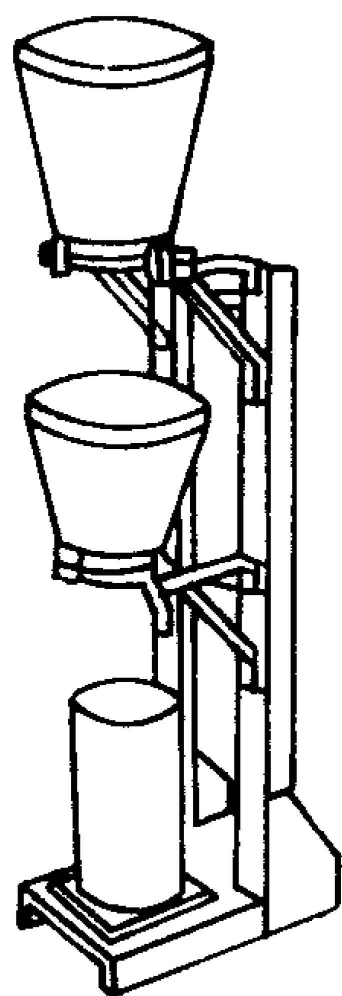


图10.3-6 密实度试验装置

注意对坍落度大于10 cm的拌合料密实因素反映不灵敏，此法使用于低流动性的拌合料。

3.1.2 影响流动性的因素

使混凝土拌合料具有流动性的根本因素是水泥浆，所以从本质上讲，影响拌合料的主要因素是拌合料中水泥浆的数量和水泥浆本身的流动性。而影响水泥浆的流动性的因素是水泥浆中水泥的浓度（水灰比）、水泥的性质和外加剂。因此，影响混凝土拌合料流动性的主要因素可归结为：①单位体积拌合料中水的用量；②水泥用量和外加剂；③水泥性质；④粗细集料特征和级配。

1) 当外加剂固定后，用水量是影响流动性最敏感的因素。所以在设计配合比时，当所用集料一定时，首先以改变用水量来调节流动性。水灰比是由强度和耐久性要求而确定的，因此改变用水量的同时，水泥用量也随之改变。当然流动性随用水量的增大而增大，

2) 外加剂对流动性的影响极大，特别是减水剂和高效减水剂。在现代混凝土中，掺加外加剂已成为提高流动性的最主要措施。除减水剂外，掺加引气剂也能提高流动性，这是因为引入的空气泡使水泥浆体的体积增大。混凝土中含气量每增加1%，水泥浆体体积约增加2.0%～3.5%。同时引入的微细空气泡在拌合料中起类似滚珠的效果。引气对流动性的提高效果对贫水泥的混凝土拌合尤为显著。

3) 所用水泥的品种、生产水泥时所掺加的混合材料的品种和掺量，以及拌制混凝土时掺加的混合材料的品种和掺量对拌合料流动性也有较大影响。为了叙述的方便，这里把水泥和混合材料统称为胶凝材料。胶凝材料对流动性的影响主要表现在胶凝材料需水量的不同，量越大，拌合料的流动性越小。

一般水泥中掺加火山灰质混合材料使胶结材料的需水量增大，在胶结材料用量相同的条件下，流动性降低。换句话说，为得到相同的流动性，要适当加大单位体积用水量。掺加矿渣也可能略微增大胶结材料的需水量，但对新拌混凝土的流动性影响不太大。无论在生产水泥时或在拌合混凝土时掺加粉煤灰对新拌混凝土流动性的影响主要取决于粉煤灰本身的质量（需水量），影响流动性的幅度较大。高质量粉煤灰需水量小，而且其中玻璃球含量大，有滚动的效应。所以当胶结材料和水的用量一定时，掺高质量的Ⅰ级粉煤灰能增大流动性，反之低质量的粉煤灰使流动性降低。

水泥熟料中铝酸盐矿物的需水量最大，C_2S需水量最小，所以用含铝酸盐矿物多的水泥流动性较小。但由于硅酸盐水泥熟料中矿物组成的变化幅度不是很大，所以对流动性的影响不很显著。

4) 集料的级配、粒径和表面状态对新拌混凝土流动性也有影响。

级配好的集料空隙少，在相同水泥浆量的条件下，可获得较大的流动性。但在富水泥拌合料中，其影响减小。

大粒径集料比表面积小，为包裹集料表面所需水泥浆少，为得到相同流动性所需的用水量就少。细集料（砂）的细度影响更显著，如用粒度较细的砂，流动性减小。细集料与粗集料的比率也影响流动性，砂率大则流动性小。用表面光滑的卵石和河砂较表面呈棱角形的碎石和山砂流动性得以改善。含泥量大的集料需水量大大增加，对流动性很不利。

3.1.3 坍落度损失

坍落度损失是指新拌混凝土的流动性随时间的增长而逐渐降低。它是波特兰水泥水化浆在形成钙矾石和水化硅酸钙等水化产物的同时，逐渐变稠、凝聚的结果。混凝土拌合物中的游离水分，由于水化反应、吸附于水化产物表面或者蒸发等原因而逐渐减少时，就会造成坍落度损失。坍落度损失大就会给泵送、振捣等施工过程带来很大困难，或者造成振捣不密实，甚至出现蜂窝状缺陷。影响坍落度损失的主要因素如下。

1) 坍落度损失随搅拌时间的增加而降低，其原因是：①水分蒸发；②水泥在形成混凝土的最早期开始水化，特别是C_3A水化形成水化硫铝酸钙需要消耗一些水；③新形成的少量水化生成物表面吸附一些水。这几个原因都使游离水逐渐减少。

2) 温度对坍落度损失的影响是很显著的。因为温度升高，最早期的水化加速。除温度外，环境湿度也有影响，因为相对湿度低加速水分蒸发。特别在炎热干燥的气候条件下，坍落度损失加快。

3) 水泥熟料组成对坍落度损失的影响主要在于熟料中碱（K_2O+Na_2O）的含量和C_3A的含量。高碱高C_3A水泥比低碱低C_3A的坍落度损失速率快得多。

水泥或混凝土中掺加矿渣、粉煤灰等混合材料能减缓坍落度损失，因为掺加混合材料冲淡了碱和C_3A的浓度，而这些混合材料在混凝土最早期是几乎不参与水化反应的。

4) 外加剂的影响。不同的外加剂对坍落度损失有不同的影响。掺减水剂，特别是高效减水剂比不掺减水剂的坍落度损失明显增大，这也是在炎热地区或炎热季节使用高效减水剂需解决的一个问题。

减少坍落度损失的一些措施如下。

1) 在炎热季节采取措施降低集料温度和拌合水温；在干燥条件下采取措施防止水分过快蒸发。

2）在混凝土设计时，考虑采用矿渣水泥或在制备混凝土时掺加粉煤灰等混合材料。

3）在采用高效减水剂的同时，掺加缓凝剂或引气剂，或两者都掺。两者都有延缓坍落度损失的作用，缓凝剂作用比引气剂更显著。

3.1.4 黏聚性

黏聚性是指拌合料保持其组成材料黏集在一起抵抗分离的能力，也称稳定性。离析是拌合料的各种组成材料由于它们自身的相对密度和颗粒大小不同，在重力和外力（如振动）作用下有相互分离而造成不均匀的自动倾向的特性。离析性是黏聚性的反义词。

离析有两种形式，一种是粗集料颗粒从拌合料中分离出去，因为粗集料比细集料更易沉降和沿斜面滑动；另一种是水和水泥浆从拌合料中分离出去，因在各种组成材料中水的相对密度最小。

成形好的混合料，由于各种颗粒的下沉速度不同（有的甚至上浮），也会造成颗粒分布不均的现象。这时作用在颗粒上的力有颗粒的自重、混合料的黏性抵抗力和浮力，所以颗粒的运动方程可写成：

$$\frac{4}{3}\pi r^3\rho\frac{dv}{dt}=\frac{4}{3}\pi r^3\rho g-6\pi r\eta v-\frac{4}{3}\pi r^3 P_c g \quad (10.3\text{-}12)$$

式中，ρ 为颗粒密度，g/cm^3；P_c 为混合料密度，g/cm^3；r 为颗粒半径，cm；η 为混合料的黏性系数，0.1Pa·s；v 为颗粒运动速度，cm/s。整理式（10.3-12）得

$$\frac{dv}{dt}+\frac{9\eta}{2\rho r^2}v=g\left(1+\frac{\rho_c}{\rho}\right) \quad (10.3\text{-}13)$$

积分，并用初始条件 $t=0$，$v=0$，得

$$v=\frac{2y^2 g\ (\rho-\rho_c)}{9\eta}\left(1-e^{-\frac{9\eta}{2\rho r^2}t}\right) \quad (10.3\text{-}14)$$

设为最终速度，则 $v=\dfrac{2r^2 g\ (\rho-\rho_c)}{9\eta}$ (10.3-15)

可见颗粒的运动速度 v 和粒径的平方成正比，和颗粒与混合料的密实度成正比，和混合料的黏度成反比。如果是轻集料，则它的运动方向与重力作用的方向相反，轻集料向上浮。

混合料浇注之后到开始凝结时间，固体颗粒小下沉，水上浮，并在表面析出水的现象称为泌水。同时，混合料发生沉降收缩。

泌水的结果，表面混合料含水量增加，产生大量浮浆，硬化后使表面的混凝土强度弱于下面混凝土的强度，并产生大量易剥落的“粉尘”。如果混凝土是分层浇注，若不设法除去表面层的这些浮浆，则会损害每层混凝土之间的凝结。一些上升的还会聚结在粗集料或钢筋的下方，硬化后成为空隙，出现弱黏结地带。上升的水，在其后留下水的通道，降低了混凝土的抗渗性。在和模板的交界面上，泌水时会把水泥浆带走，仅留下砂子，出现“砂纹”现象。

因为离析和泌水是由于相对密度不同的组成材料沉降速度不同而产生的，要完全避免是不可能的。而且适量的泌水有时也是施工过程中所必需的。我们要在配合比设计和输送、浇筑方法的选择时予以注意和加以控制，避免产生对工程质量有害的、过大的离析和泌水。为减少泌水、可采取以下一些措施：

1）改善集料级配，适当增加砂的用量，或采用颗粒细一些的砂；

2）掺加混合材料如Ⅱ级以上的粉煤灰，以提高胶结料的保水性；

3）在水灰比一定的条件下，适当增大一些水泥用量；

4）掺加适量引气剂。

经验表明，引气能减少泌水，但其机理还不太清楚。掺加引气剂和较优质的粉煤灰能同时提高拌合料的流动性和黏聚性，因此是解决泌水问题时可优先考虑采取的两个措施。

3.1.5 新拌混凝土的流变性

新拌混凝土的流动性和黏聚性主要从新拌混凝土制备和使用的实用角度讨论了其各种性能，新拌混凝土流动性的各种测试方法都是经验方法，测得的量都不是科学意义上的物理量，因此都有其局限性，灵敏度也不够。混凝土学者试图用流变学的科学概念来研究拌合料的流动性。

流变学是研究物体流动和变形的科学。在外力作用下物质能流动和变形的性能称为该物质的流变性。流变学的研究对象是理想弹性固体、塑性固体和黏性液体以及它们的弹性变形、塑性变形和黏性流动。水泥浆、砂浆和混凝土是介于弹性体、塑性体和黏性液体之间的材料，它们的流变性随着硬化在不断地变化。

物体流动有两种典型的模型，一种是理想的牛顿液体，一种是 Bingham 体。两者的流动曲线如图 10.3-7 所示。

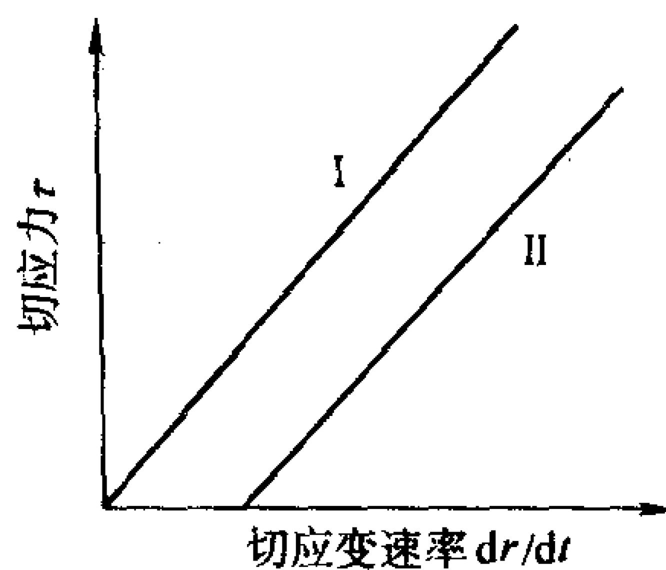


图 10.3-7 两种流变模型
Ⅰ—牛顿流体；Ⅱ—Bingham 体

理想液体在外力作用下就开始流动、流动的速率与切应力成正比，其比例决定于液体的黏度。它的流变方程为

$$\tau=\eta\frac{dr}{dt} \quad (10.3\text{-}16)$$

式（10.3-16）中的 η 是液体的黏度，单位是 P（0.1 Pa·s），对一定的液体，是常数。一些带有分散粒子形成凝聚结构的液体如胶体，则并不遵循牛顿液体的流动方程，切应力要达到某一定值 τ_0，物体才开始流动，这时 τ_0 值称为屈服切应力，又称塑性强度。因为外力（切应力）必须克服了物体的黏聚结构后才能流动，如其流动遵循方程（10.3-17），该物体称为 Bingham 体。

$$\tau=\tau_0+\eta\frac{dr}{dt} \quad (10.3\text{-}17)$$

为了区别于牛顿液体的黏度，Bingham 体的黏度称为结构黏度，也称塑性黏度。新拌水泥浆的流变特征接近于 Bingham 体。当均匀分散的粒子很小（<0.2 mm）时可用普通的旋转黏度计测量其屈服切应力和结构黏度。新拌水泥浆中的水泥颗粒粒径很小，分散也较均匀，用旋转黏度计可满意地测出其流变参数。因此新拌水泥浆流变特性的研究成果很多，用流变特性的变化研究各种外加剂的作用的试验研究报告较多。

新拌混凝土是不同粒径的固体粒子（水泥、砂、石）不均匀地分散于水中的多组分材料，研究它的流变特性就比较困难。首先须假定新拌混凝土的分散是比较均匀的，其流变特征接近于 Bingham 体，因此新拌混凝土有其流变特征参数 τ_0 及 η_0，需要设计一个能适用于粗颗粒分散体而试验数据离散性不大、重复性较好的黏度计，用以测定其流变参数 τ_0 和 η。

我国学者陈健中研制的一种混凝土流变仪，使用效果较好，基本原理如图10.3-8所示，它是装料筒8和一个旋转的叶片7组成 装料筒的直径为30 cm、高为16 cm。转速控制器1控制电机2，电机2通过链齿轮3、斜齿轮4和转速计5等传动装置使叶片轴6旋转，装于料筒中的新拌混凝土被叶片7带动而转动。作用于拌合料上的扭矩通过传力件9相平衡并传递到传感器10上，经动态应变仪11和单板机12，最后由打印机13自动将扭矩和转速值打印出来。

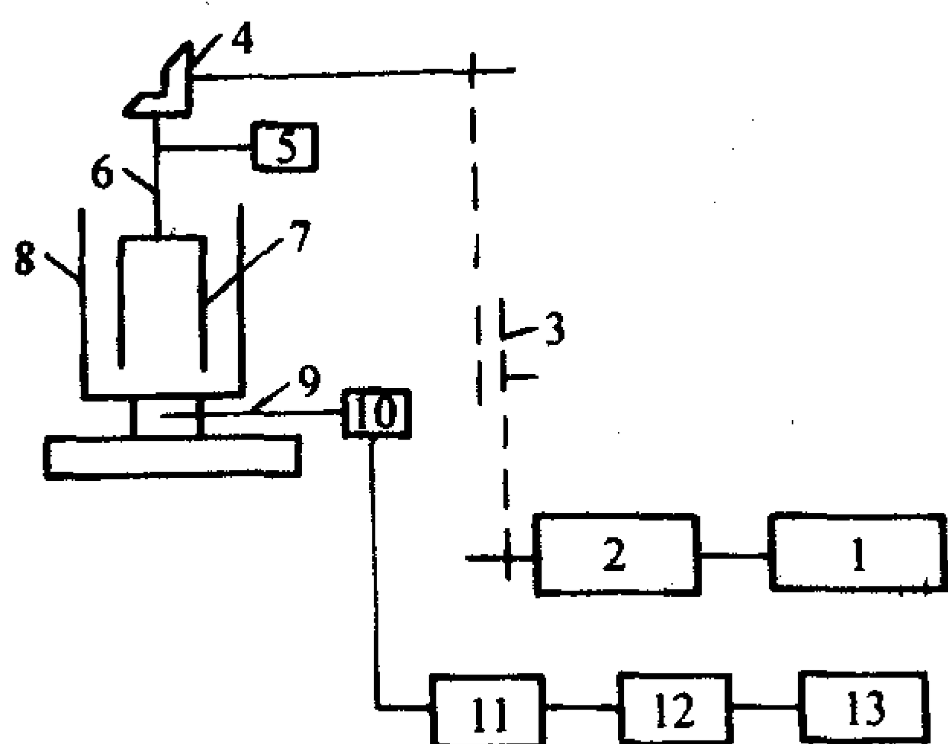


图10.3-8　旋转叶片式流变仪工作简图

试验时拌合料装入料筒后，叶片转速（r/min）由10、20、30、40到50逐级增大，然后由50至10逐级减少，得到速度上升阶段和下降阶段的扭矩（T）-转速（N）曲线，下降阶段的T-N曲线符合下列方程：

$$T = g + hN \qquad (10.3\text{-}18)$$

式中，g、h均为常数。

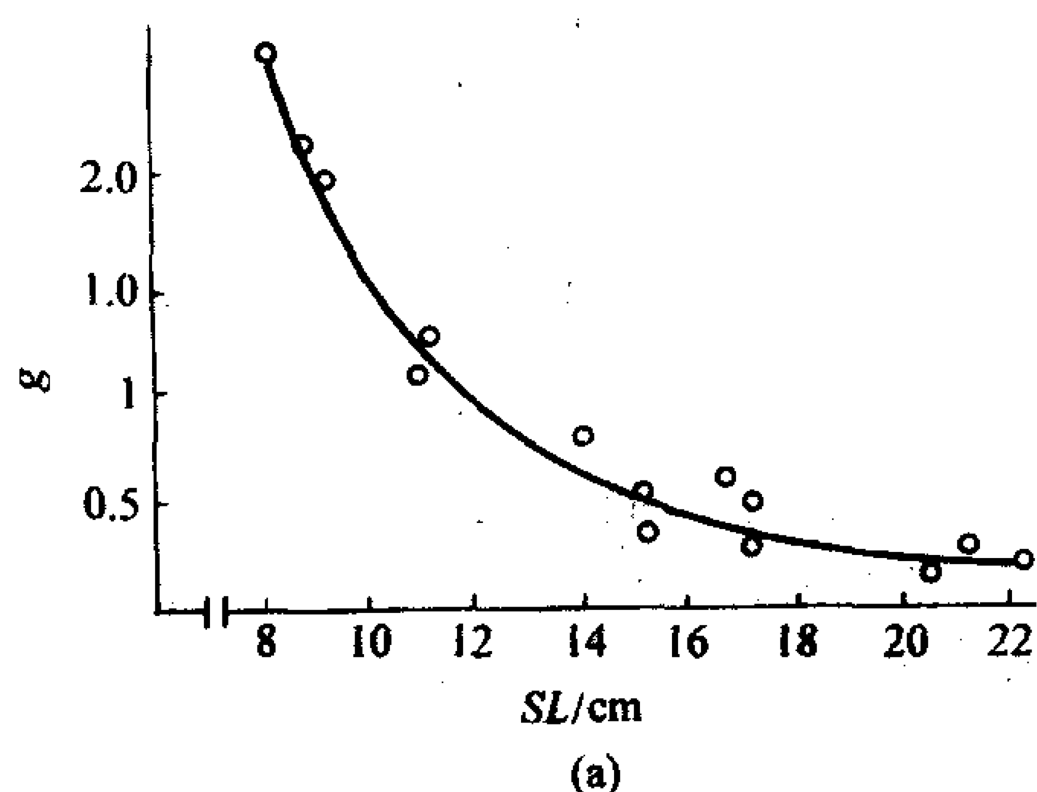
所测得的扭矩T与作用于拌合料的切应力τ成正比，转速N与切应变速率$\mathrm{d}r/\mathrm{d}t$成正比。因此g和h分别相当于屈服切应力τ_0和结构黏度η（对照式10.3-17）。用若干种典型的Bingham流体以标准的旋转式黏度计测得它们的τ_0及η值。再用本仪器测得g及h值，就能找到τ_0与g以及η与h的关系式，从而由实测得的新拌混凝土的g和h计算得τ_0和η值。

陈健中配制了各种水灰比、水泥用量、砂率、外加剂掺量以及粉煤灰掺量的拌合料，他试验用的石子最大粒径为20 mm，测得这些新拌混凝土的流变特性参数，并与传统的坍落度方法进行对比。得到下列颇有意义的结论。

1）新拌混凝土下降阶段的流变特征符合Bingham流变方程，因此可以用流变学概念来研究新拌混凝土的流变特性。

2）在坍落度大于8 cm时，坍落度与测得的屈服切应力有很好的相关性，但与结构黏度的相关性不显著。因此传统的坍落度实际上表征了屈服应力，但不能反映结构黏度，同时屈服切应力值比坍落度反映更为灵敏（图10.3-9）。

3）在一般的配比条件下，如屈服切应力增大，结构黏度也增大，两者同方向变化。但在某些特殊条件下，两者异方向变化。如陈健中测得用粉煤灰等量取代水泥，拌合料的屈服切应力降低，而结构黏度则增大。而传统的坍落度试验则无法反映这种变化。这说明用两个流变特征参数比用单一坍落度能更好地表征拌合料的性能。



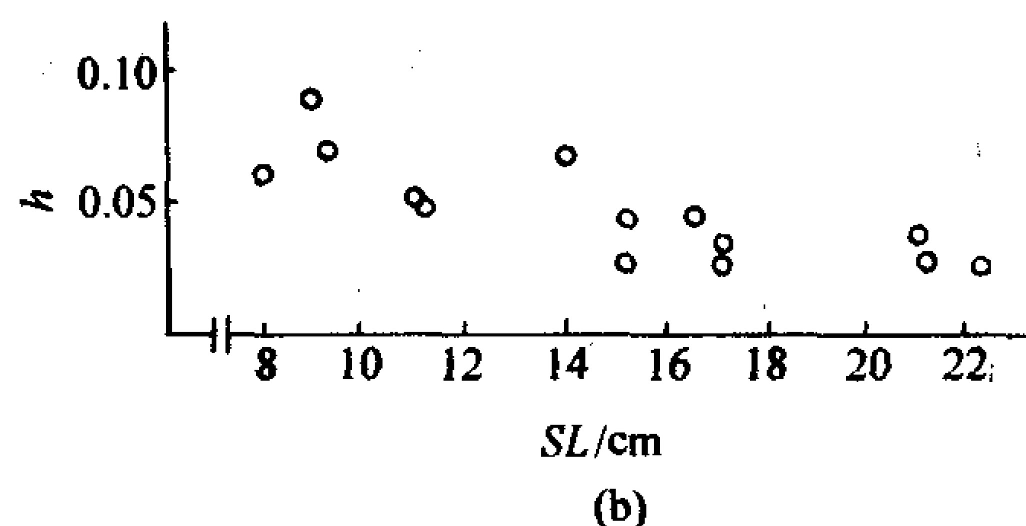


图10.3-9　坍落度与极限切应力（g）和结构黏度（h）的关系

近几年来瑞典水泥和混凝土研究所（CBI）致力于新拌混凝土的流变性研究，他们使用改进了的同轴式双筒黏度仪，仪器由一个旋转的圆柱形外筒和一个固定的内筒组成，在两个筒之间充填拌合料，同样测定扭矩和转速，其原理与上述叶片式黏度仪是一样的。试验用的拌合料石子最大粒径不得大于16 mm。

他们用这种黏度仪研究了各种类型高效减水剂对新拌混凝土的作用，他们的试验结果如用传统的坍落度试验是难以得到的。

可以说，新拌混凝土流变特性的研究还刚开始，但已显示出它比用传统的坍落度方法具有优越性。它最适用于对大流动性混凝土、泵送混凝土和各种外加剂作用的试验室研究。可以预期，随着大流动性混凝土和新型外加剂的出现和发展，流变特性的研究将会不断加强和深化。

当然，流变仪的测试也还有其缺点和局限性，它适用于坍落度较大的拌合料，对低流动性非拌合料反映不够灵敏；试验用的石子粒径不能太大（不大于16～20 mm），否则影响数据的离散性和可取性，因此还不能完全代表工程上用的实际的混凝土。试验仪器还有待改进和标准化。

3.2　含气量

3.2.1　含气量

新拌混凝土中引入一定的气体有一些好处。早在20世纪30年代人们已注意到，在混凝土中引入大量微小气泡能大大改善抗冻性能。这就是我们常谈的引气剂，它对提高耐久性起了很重要的作用。混凝土中含有大量微小气泡能显著地改善新拌混凝土的性能。

首先，能提高拌合料的工作性。当配合比不变时，引入空气使拌合料的坍落度增大，在正常引气量下，坍落度可增加2～5 cm。

这些微小气泡改善流动性的原因是可把引人的空气泡看作是无数微小滚珠。在拌合料搅拌、浇筑和震实过程中，这数以亿计的小滚珠起着减小固体颗粒间的摩擦，使物料润滑流动的作用。这种作用不是完全能以坍落度来表现的，即使

坍落度相同，引气拌合料的工作性也较优越。

从另外一个角度看，每引入1%体积的空气泡，新拌混凝土体积增大1%，而水泥浆体的体积增大了3%～4%。水泥净浆体积的增大当然提高了拌合料的流动性。

如保持拌合料的坍落度不变，则引入大量微小气泡可以减少用水量。经验表明，每引入1%的空气泡，用水量可减少1%～2%。举个例子，如有一混凝土水灰比为0.5，水泥用量为350 kg/m³，如含气量增加4%，在保持坍落度不变的情况下，水灰比可减为0.47，拌合料用水量减少15 kg/m³左右，水灰比的减少可以部分弥补由于引气引起的强度下降。

引入大量微小气泡还能减小拌合料的泌水性，这对提高混凝土工程的表面质量（如混凝土路面）有利，也对提高拌合料的可泵性有利。混凝土的可泵性明显优于不引气的。

顺便说一下，不加引气剂的混凝土拌合料，在搅拌过程中也夹带入1%～1.5%空气。引气剂引入的空气泡应是拌合料实测含气量与夹带入空气量之差。引气混凝土不仅提高了抗冻性，对其他一些耐久性指标也有利。引气混凝土的抗渗性提高，因为主气泡起了阻断水的渗透的作用。引气混凝土能较好地抵抗因干湿交替和温度变化造成的膨胀收缩而形成的裂缝，这是因为大量微细气泡起着缓和应力集中的作用。也有资料表明，掺加引气剂能减轻钙矾石膨胀和碱-集料反应的危害。

另外，在搅拌混凝土时也带进一些空气，在搅拌震实过程中一部分空气逸出，最后在混凝土中总还残存一些气泡，这些气泡我们称为“夹杂空气泡”，占混凝土总体积的1%～2%。我们可以在显微镜下观察并测量到，夹杂气泡的孔径大于1 mm，呈不规则形。由于夹杂气泡孔径大，对硬化混凝土的强度和抗冻性都是不利因素。

众所周知，引入大量微小气泡的最主要的用途是它能大大提高混凝土的抗冻融耐久性和抗盐冻剥蚀性能。但是对提高抗冻性也有一个适合的含气量问题，含气量超过一定值，抗冻性提高不大或有下降趋势。这是因为如含气量过大、有一部分空气泡聚集在水泥浆与集料的界面，这不仅对强度不利，对抗冻性也不利。因此，一般含气量不超过7%。

引气剂对硬化混凝土最不利的影响是引入的空气泡使混凝土强度降低。交通部公路研究所傅智的观点是引气降低混凝土的抗压强度，但对抗折强度影响很小，有时甚至能提高抗折强度。这对以抗折强度为强度指标的道路混凝土至关重要。这主要是由于引气能减少混凝土在硬化过程和环境作用下形成的内部微细裂纹，这些微细裂纹对抗压强度影响不大，但却较敏感地降低抗折强度。试验结果表明，引气能提高混凝土折压强度比。

混凝土中含气量增大，使水泥浆体的孔隙率增加，因此使抗压强度降低。混凝土抗压强度的降低不仅与增加的含气量有关，也与引入空气泡的孔结构有关；平均孔径越小，强度的降低率越小。因此即使相同的含气量，不同质量的引气剂引起的强度降低也不同。

3.2.2 新拌混凝土含气量的测定方法

(1) 气压法

1) 目的及适用范围　测定新拌混凝土中的含气量，以控制混凝土内空气含量的范围与质量要求。本方法适用于骨料最大粒径不大于40 mm的混凝土拌合物的含气量测定。

2) 实验设备

① 气压含气量测定仪（图10.3-10）。容器3由硬质金属制成，其内径应与深度相等，容积约7 L。盖体与容器的材质相同。

盖体部包括气箱2、操作阀1、进气阀5、排气阀4及压力表。表的测量范围应为0～0.25 MPa，其精度应满足GB1277—76《精密压力表》所规定的要求。容器及盖体之间

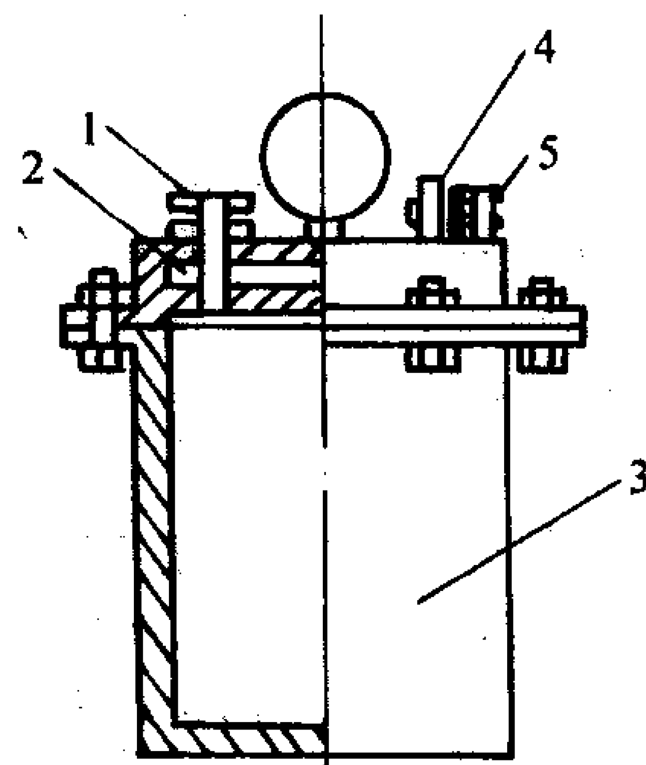


图10.3-10　气压含气量测试仪

用螺栓连接，并应装有密封圈以保证组装后保持压力。

② 捣棒或振动台。捣棒直径16 mm，长600 mm，端部应磨圆。振动台频率应为50 Hz±3 Hz，空载时的振幅应为0.5 mm±0.1 mm。

③ 台秤。称量100 kg，感量50 g。

④ 打气筒，抹刀，刮尺等。

3) 实验准备

① 气压式含气量测定仪的校正及率定。

(a) 容器容积的校核：称量干燥容器和玻璃板共重，精确至50 g，将容器加满水，然后边加水边推移玻璃板把容器口盖住，并使玻璃板下不夹入任何气泡。擦净容器及板的外部余水，称重精确至50 g。两次称重之差即为容器的容积。仔细地取下玻璃板，避免将水分带出。

(b) 仪器的率定：容器灌水至满后放好密封圈加盖拧紧螺栓。关闭操作阀，打开进气阀，用气筒打气，使气室内的压力稍稍大于0.1 MPa，轻扣表盘使指针稳定，打开排气阀，并用操作阀调整压力，使压力计的指针刚好指在0.1 MPa上，然后关紧所有阀门。打开操作阀测定压力下降后的压力表读数。此即为含气量为0%时的读数值。

打开排气阀，解除压力，开盖吸出等于容器体积1%的水量。加盖拧紧螺栓，重复上述步骤读得含气量为1%时的压力表读数值。按上述方法测得含气量为2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%时的压力表读数值。以上每次读数均应精确至0.001 MPa。

(c) 根据测量结果绘制含气量与压力表读数值之间的关系曲线。仪器中总的气体体积（包括气室体积，盖体与液面之间的空隙体积以及含气量值）的变化与表压值之间的关系应符合波义尔定律（$P_1V_1=P_2V_2$）。如发现有显著偏离，则应寻找原因，重新进行核定。

② 骨料含气量测定　在进行拌合物含气量测定之前应先测出骨料中的含气量，其测定步骤如下。

(a) 用下式计算出供测定骨料含气量值的粗细骨料质量：

$$W_s = V \div 1\,000 \times G_s \quad W_g = V \div 1\,000 \times G_g \tag{10.3-19}$$

式（10.3-19）中，W_g、W_s分别为用作试验的粗、细骨料质量（kg）；V为含气量测定仪容器容积（L）；G_g、G_s分别为每立方混凝土的粗、细骨料用量（kg）。

(b) 容器中先盛三分之一高度的水，把称好的粗、细骨料试样拌匀，仔细地逐渐加入容器中，水面每升高25 mm左右就应轻轻插捣约10次，并略予搅动以驱除夹杂进去的空气。轻容器外壁以排除气泡。加料过程中始终要使液面保持高出骨料的顶面，骨料全部加入后，再浸泡约5 min，然后除去水面泡沫，加水至满，擦净容器边缘。

(c) 放好密封圈，加盖拧紧螺栓，关闭操作阀1和排气阀4。打开进气阀5，用气筒打气，使气室内的压力稍稍大于0.1 MPa，轻扣表盘，使指针稳定。打开排气阀4，并用

操作阀1调整压力，使压力计的指针刚好指在0.1 MPa处。然后关紧所有阀门。打开操作阀，使气室的压缩空气进入容器，待压力计指针稳定后，读出表值，以此值按预先率定好的压力与含气量关系曲线，查得骨料的含气量 A_g 值（精确至0.1%)。

4）混凝土拌合物含气量试验

① 含气量测定。

(a) 进行混凝土拌合物含气量测定时，先用湿布把容器和盖的内表面擦净，然后装入混凝土试样进行捣实。

(b) 捣实分机械震动和手工插捣两种形式。一般说来，坍落度小于70 mm的混凝土用振动台震实，大于70 mm时用捣棒捣实。

(c) 施工现场进行混凝土质量检验时，其装料及捣实应按施工时实际采用的震实方法而定。现场用人工捣实的混凝土应用捣棒捣实，现场用机械震实的混凝土，采用振动台或插入式振动器震实，但其所用振动机械的频率应与现场所用的相同。

用插入式振动器震实时，混凝土拌合物一次装入容器，并使其略高出容器上口，开动插入式振动器插入容器中心。此时，振动时间不得过长，并注意避免振动器碰到容器的底和壁。

(d) 捣实完毕后立即用刮尺刮平，表面如有凹陷应予填平，然后用抹刀抹平，使表面光滑。如需同时测定混凝土拌合物的容重，可在此时称重计算得出。然后在正对操作阀孔的混凝土表面贴一小片塑料薄膜，擦净法兰盘，放好密封圈，加盖拧紧螺栓。

(e) 下面操作步骤，与骨料含气量测定试验相同。测得压力表读数后，以此值按预先率定好的含气量与压力表读数关系曲线查得相应的含气量值 A。

(f) 打开排气阀，解除压力，然后重复上述操作步骤，对已装入容器的试样测量另一次含气量值。

② 试验结果计算。

混凝土拌合物含气量按下式计算：

$$A=\overline{A}_o-A_g \tag{10.3-20}$$

式中，A 为混凝土拌合物含气量（%）；A_o 为两次含气量测定的平均值（%）；A_g 为骨料含气量（%）。

③ 试验结果评定。取两次试验结果的平均值作为试验值，两次结果相差大于0.2%以上时，则应进行第三次测定。如第三次测定与前两次测定结果相差仍大于0.2%，则此次试验作废

(2) 水压法

1）试验设备

① 水压式含气量测定仪（图10.3-11有容器1、盖体2、刻度尺3、玻璃管4、压力表5。

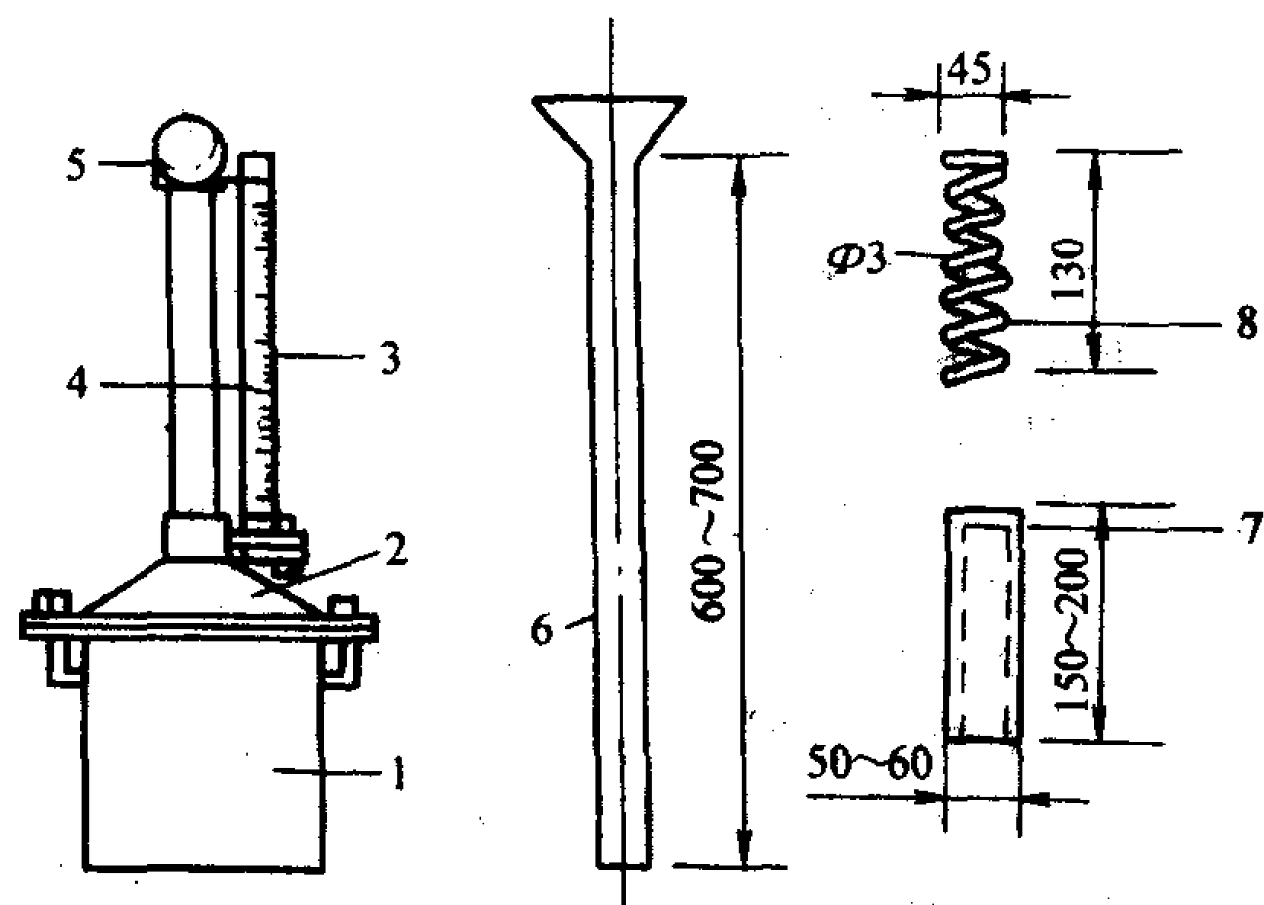


图10.3-11 水压式含气量测定仪及附件

② 测定仪附件：加水漏斗6、校正筒7、弹簧8。

③ 捣棒，振动台，与气压法同。

④ 其他：案秤、打气筒、木槌及刮刀等。

2）试验准备 含气量测定仪的标定及工作压力调整。

① 容器容积及校正筒容积的校核按气压式含气量测定仪的校正及率定方法进行。

② 校正筒空气量系数 K_1 应为

$$K_1=0.98\times V_1\div V \tag{10.3-21}$$

式中，K_1 为校正筒空气含量系数（%）；V_1 为校正筒容积(L)；V 为容器容积（L)；0.98为考虑容器内盛水后校正筒内空气容积减少的系数。

③ 容器膨胀因素 D 的测定，其步骤是在安装好的空仪器中加水至零点以上，加压至工作压力 P，把仪器倾斜30℃。一边用木槌轻击容器的盖及壁，一边使刻度管的顶盖呈水平圆圈回转数次，以排除夹杂的气泡。扶正，渐渐放气，用吸管吸出多余的水，使水面刚好调在零点，拧紧顶盖，加压至工作压力 P，再轻击器壁，量出水柱下降数，即为 D 值。

④ 含气量刻度标定。将曲别针（三个）平放在容器底部，再将校正筒口朝下放在曲别针上，使加压时水能进入筒内。再把弹簧或其他固定装置放在校正筒底上，小心地加盖，压紧，把仪器调到垂直位置。用漏斗将水加人容器直到高过零点。加压到工作压力 P，然后把仪器倾斜约30℃，并以容器底为支点，把垂直管的顶点旋转数圈，同时轻敲容器壁及盖，以驱除器壁气泡。把仪器转回垂直位置，慢慢放气，以避免校正筒中的气体逸出，并打开顶盖，吸出多余的水，使水面刚好定在零位。拧紧顶盖，加压力到 P，轻敲容器壁及盖，量出水柱下降的毫米数即为 H 值。开启顶盖，慢慢放气，轻敲容器壁及盖，视水面是否回到零位，以确定仪器或校正筒有无渗漏。

这样，已经知道校正筒的空气量系数 K_1。且在工作压力 P 的作用下，水柱下降高度为 $H-D$。由此可以算出每1%含气量的水柱下降为

$$h=(H-D)/K_1 \tag{10.3-22}$$

式中，h 为每1%含气量刻度的标距，mm；H 为用校正筒测得的水柱下降数，mm；D 为容器的膨胀因素，mm；K_1 为校正筒空气容量系数。

按 h 值标定含气量刻度，精确至0.1%，含气量为0%的刻度与开始试验加水的零位之差就等于仪器在工作压力 P 作用下的膨胀因素。

⑤ 仪器在使用过程中进行工作压力的校核与调整。其步骤是用上述相同的方法把校正筒妥善地安装在含气量测定仪中，并在压力状态下排除吸附在容器壁上的空气，把水位调至零位后，拧上顶盖，打气直到水位下降到比校正筒容量系数 K_1 值还要多0.1%到0.2%的含气量值。轻敲容器侧壁以减少局部阻滞，稍稍放气，把水位调整到正好等于 K_1 值，读下压力表的读数，即为调整的工作压力 P 值，然后慢慢放掉压力，检验水位是否回到零位，以确定仪器或校正筒有无渗漏。

3）骨料含气量测定 在进行拌合物含气量测定之前，应先测出骨料中的含气量值。其测定步骤如下。

① 按气压式骨料含气量测定中的有关公式，算出供测定骨料含气量值用的粗、细骨料重量。并把称好的粗骨料装人含气量测定仪的容器中待试。

② 放好密封圈；加盖拧紧螺栓，拧下顶盖，用漏斗加

水至一半刻度处。把仪器倾斜30℃，一边用木槌轻敲容器盖及壁，一边使刻度管的顶端呈水平圆圈回转数次，以排（进行水压式含气量测定仪标定时要注意，仪器安装妥后，不得倾斜容器，以免校正筒内空气漏出）除夹杂的气泡。转回垂直位置，一面轻敲侧面及盖，一面再加水直到稍稍超过零位。用吸管吸出水面上的气泡及多余的水分，使水面刚好定在零位。

拧上顶盖，加压至稍高于工作压力 P，用木槌轻轻敲打容器的侧面，直到水位不变为止。稍略放气，使压力计的读数正好为工作压力 P，测得水柱高度读数 h_1，打开阀门，压力表指针回零，测得水柱高度读数 h_2。

骨料含气量值按下式计算：

$$A_g = h_3 - h_4 \tag{10.3-23}$$

式中，A_g 为骨料含气量值，%；h_3 为工作压力下的水柱所指示的读数，%；h_4 为消除压力后的水柱所指示的读数，%。

4）混凝土拌和物含气量测试

① 进行混凝土拌合物含气量测定时，先用湿布把容器和盖的内表面擦净，然后装入混凝土试样。

试样的装料、捣实及抹平按气压式含气量测定的试验步骤规定进行。

② 在正对垂直管的混凝土面上贴一小片薄纸或塑料薄膜，放好密封圈，加盖拧紧螺栓，拧下顶盖用漏斗由垂直管加水至一半刻度处。用骨料含气量测定中（2）的试验方法进行排气、调零及加压，并取得在工作压力 P 时的水柱高度读数 h_1。

打开阀门，使压力表指针回零，测得消除压力后的水柱所指示的读数 h_2，此时含气量测值应为

$$A_o = h_1 - h_2 \tag{10.3-24}$$

式中，A_o 为含气量测值，%；h_1 为在工作压力下水柱所指示的读数，%；h_2 为消除压力后水柱所指示的读数，%。

③ 拧紧顶盖，加压至稍高于工作压力 P，按上述测定步骤，对已装入容器的试样再测定一次含气量。

5）试验结果计算　混凝土拌合物含气量按下式计算：

$$A = \overline{A}_o - A_g \tag{10.3-25}$$

式中，A 为混凝土拌合物含气量，%；$\overline{A}_o$ 为两次含气量测定的平均值，%；A_g 为骨料的含气量，%。

6）试验结果评定　对已装入容器的试样如两次测值相差大于0.2%（绝对值），则应进行第三次测定。如第三次测定与前两次测定结果相差仍大于0.2%，则此试验作废。

3.3 凝结时间

3.3.1 水泥浆体的凝结时间

水泥在加入一定量的水以后经过搅拌形成了具有可塑性的浆体，随着水泥水化的进行逐渐凝聚和硬化，水泥浆体的凝结时间决定于水泥浆体的结构形成过程，即指由凝聚结构向结晶结构的转变过程。而只有当水泥浆体处于凝聚结构状态时，它才具有触变复原性，一切工艺措施（如振动、搅拌等）都要在凝聚结构期内完成。

在现行的水泥技术标准中，都是用水泥的初凝和终凝时间来规定其凝结过程的特性。浆体的固化开始为初凝，它表示浆体已不再可塑的时间，但是浆体的固化并不是一瞬间发生的，需要一段时间才具有充分的刚性，完全固化所需要的时间定为终凝时间。凝结时间对施工很重要，超过水泥的初凝时间，浇灌和捣实就非常困难。影响水泥浆体凝结的主要因素如下。

1）水泥熟料的矿物组成和拌合时的加水量　在硅酸盐水泥水化浆体液相中铝酸盐对硫酸盐之间的平衡决定凝结行为是否正常。当液相能获得的铝酸盐离子和硫酸盐离子的速率低时，水泥浆体能保持可塑性的时间在45 min左右，浆体在加水1～2 h后可塑性变小，并在2～3 h内开始固化；而当液相获得硫酸盐离子和铝酸盐离子的速率高时，很快形成了大量钙矾石，浆体在10～45 min内稠度明显降低，浆体在1～2 h内固化。在 C_3A 含量高的水泥中也出现这一类现象；水泥中活性的 C_3A 的数量多，而溶解进入液相中的硫酸盐不能满足正常凝结的需要时，将很快形成单硫型水化硫铝酸钙和水化铝酸钙的六方板状晶体，使浆体在45 min以内就凝结。

2）石膏加入量和外界湿度　由硅酸盐水化反应过程知：石膏对 C_3A 水化和凝结有很大关系，硅酸盐水泥中加入适量的石膏不仅可以调节水泥的凝结时间，还可以提高水泥的早期强度。石膏的加入有一定的要求，加入量过少，不能达到缓凝的目的，但是加入量过多，不但对缓凝无好的作用，而且在水化后期继续形成钙矾石，产生膨胀应力，使水泥浆体的强度下降，严重时还会造成浆体安定性不良的后果。除石膏以外，一些无机盐和有机化合物也可以作水泥的调凝剂，有的起加速凝结的作用，称为促凝剂，例如大多数无机盐都有促进 C_3A 的水化作用，而可溶性钙盐的效果最好。当然有机化合物大多数具有延缓水泥凝结的作用，主要是减水剂。

3.3.2 混凝土的凝结时间

混凝土凝结的主要原因是水泥和水的反应，但是由于各种因素，混凝土的凝结时间与配制该混凝土所用水泥的凝结时间是不一致的，而且水泥的初凝和终凝时间是根据测试方法人为规定的作为新拌水泥浆体开始固化的两个点。同样，混凝土的凝结也可定义为新拌混凝土固化的开始。混凝土的初、终凝时间也是根据试验方法人为规定的。我国目前采用的是贯入抗力试验的实验方法（GB/T 50080—2002）。简单地讲，其测试步骤为：从混凝土中分离出砂浆，将其装满规定的容器，测量使试针贯入砂浆25 mm±2 mm所需要的力。以时间对数为因变量，贯入阻力对数为自变量，作线性回归，求出贯入阻力为3.5 MPa的时间，即初凝时间；贯入阻力为28 MPa时为终凝时间。

影响混凝土凝结时间的主要因素为水泥组成、水灰比、温度和外加剂。用快凝、假凝或者瞬凝的水泥所配制的混凝土，易于产生相对应的特征。由于水化水泥浆体中的凝结和硬化过程受到水化产物向空间填充情况的影响，水灰比会明显影响凝结时间。一般来讲，水灰比越大，凝结时间越长。

水泥组成、温度和缓凝剂对ASTM C403试验所测凝结速率的影响见图10.3-12。当混凝土拌合物在10℃拌制和养护时，其初凝和终凝时间比23℃的大约分别要延缓4 h和7 h。水泥在掺缓凝剂时，发现其缓凝效果在较高的温度下更为明显。

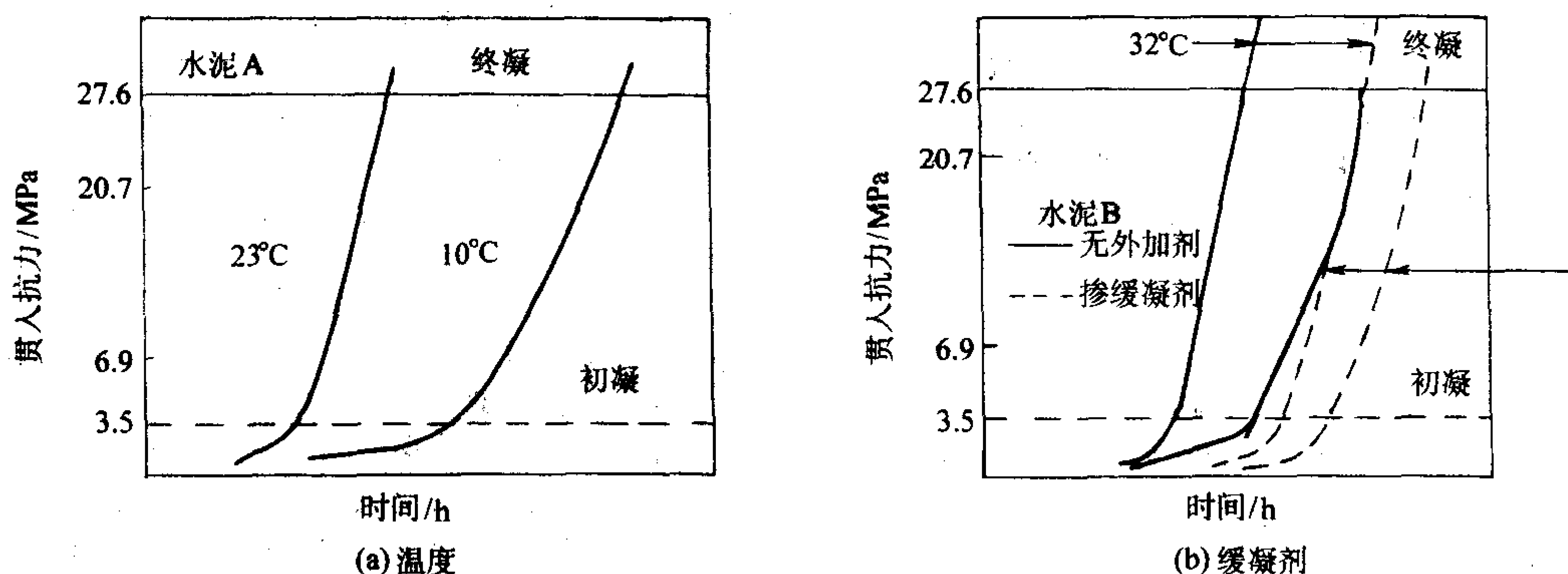


图 10.3-12　温度和缓凝剂对混凝土初凝和终凝时间（ASTM C403）的影响

4　混凝土性能

4.1　强度

4.1.1　抗压强度及其影响因素

工程材料的强度通常被定义为抵抗外力不受破坏的能力，而破坏有时等同于出现裂缝。然而，混凝土与其他工程材料有不同之处，因为在其承受外力以前，混凝土内部早已存在微型缝和其他结构缺陷。因此，混凝土强度与引起破坏时的应力有关，强度与达到破坏极限的应力最大值可视为同义词。影响混凝土强度的因素很多，如水灰比、孔隙率、水泥的品种与强度等级、外加剂、集料等等。

(1) 水泥等级与水灰比

从混凝土的结构与混凝土的受力破坏过程可知，混凝土的强度主要取决于水泥石的强度和界面黏结强度。普通混凝土的强度主要取决于水泥强度等级与水灰比。水泥等级越高，水泥石的强度越高，对骨料的黏结作用也越强。水灰比越大，在水泥石内造成的孔隙越多，混凝土的强度越小。在能保证混凝土密实成形的前提下，混凝土的水灰比越小，混凝土的强度越高。但是当水灰比过小时，水泥浆稠度过大，混凝土拌合物的流动性过小，在一定的施工成形工艺条件下，混凝土不能密实成形，反而导致强度严重降低，如图10.3-13所示。

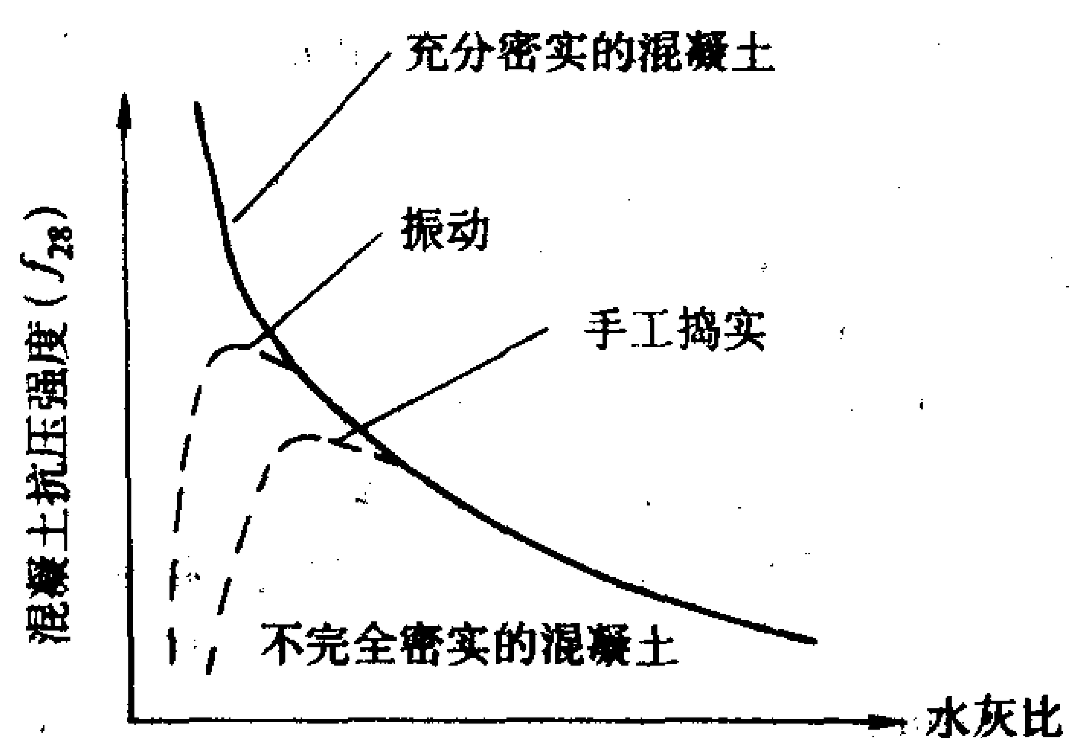


图 10.3-13　混凝土强度与水灰比的关系

大量试验表明，在材料相同的条件下，混凝土的强度随水灰比的增加而有规律降低，并近似呈双曲线关系，如图10.3-13所示。而混凝土的强度与灰水比（C/W）的关系近似呈直线关系（图10.3-14），这种关系可用式（10.3-26）表示：

$$f_{28} = Af_c\left(\frac{C}{W} - B\right) \qquad (10.3\text{-}26)$$

式中，f_{28}为混凝土28 d龄期的抗压强度，MPa；f_c为水泥的实际强度，MPa；A、B为经验系数。水泥厂为保证水泥的出

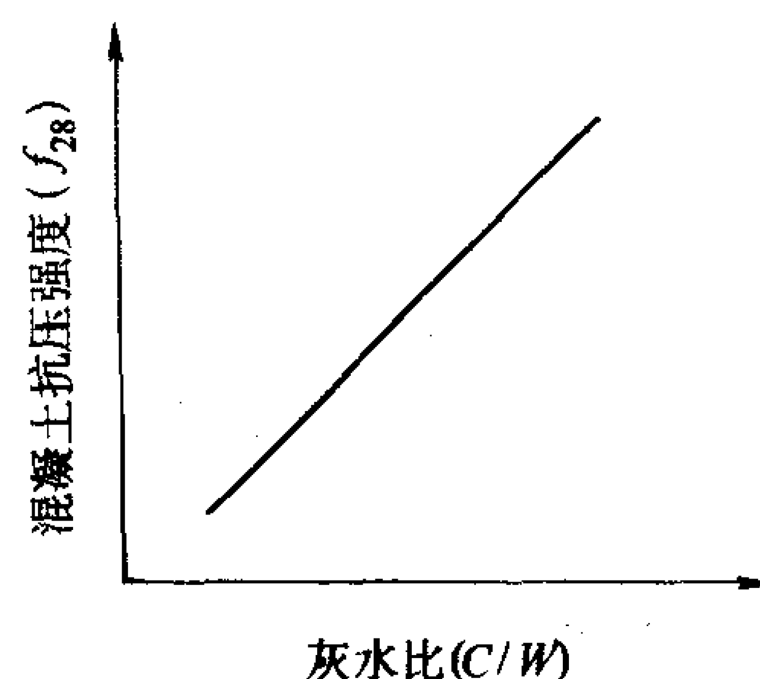


图 10.3-14　混凝土强度与灰水比的关系

厂等级，其实际强度往往高于水泥的强度等级值（f_c^b）。在无法取得水泥的实际强度时，可按$f_c = K_c f_c^b$代入，K_c为水泥标号的富余系数，该值应按各地区的统计资料确定。无统计资料时，可按1.13取。A、B与骨料和水泥的品种及工艺条件等有关，该值应通过试验确定。无统计资料时，可按JGJ55—81提供的选取：

碎石 $A=0.46$、$B=0.52$

卵石 $A=0.48$、$B=0.61$

上式称为混凝土的强度公式，又称保罗米公式。该式适用于流动性较大的混凝土，即适用于低塑性与塑性混凝土，采用的水灰比为0.4~0.8，不适用于干硬性混凝土。

利用该公式，可根据所用水泥的强度和水灰比来估计混凝土的强度，或根据要求的混凝土强度及所用水泥的等级来计算其配制混凝土时应采用的水灰比。

(2) 骨料的品种、规格与质量

在水泥等级与水灰比相同的条件下，碎石混凝土的强度往往高于卵石混凝土，特别是在水灰比较小时。如水灰比为0.40时，碎石混凝土较卵石混凝土的强度高20%~35%，而当水灰比为0.65时，两者的强度基本相同。其原因是水灰比小时，界面黏结是主要矛盾，而水灰比大时，水泥石强度成为主要矛盾。

泥及泥块等杂质含量少、级配好的骨料，有利于骨科与水泥石间的黏结，充分发挥骨料的骨架作用、并可降低用水量及水灰比，因而有利于强度。二者对高强混凝土尤为重要。粒径粗大的骨料，可降低用水量及水灰比，有利于提高混凝土的强度。对高强混凝土，较小粒径的粗骨料可明显改善粗骨料与水泥石的界面黏结强度，可提高混凝土的强度。

(3) 孔隙率对强度的影响

一般匀质固体材料，其强度与孔隙率间存在着密切的联系，以下列的指数式（10.3-27）来描述：

$$S = S_0 e^{-kP} \qquad (10.3\text{-}27)$$

式中，S为含有一定孔隙的材料的强度；S_0为孔隙率等于零时的材料本征（固有）强度；k为常数；P为材料中所含

有的孔隙率。

对于水泥浆体，T.C. Powers 于 1946～1947 年间发表的经典著作中已阐明，不论龄期、原始水灰比或水泥特性如何，硅酸盐水泥浆体强度随着水化产物的固体体积与水化产物有效空间之比（固空比）的增加而增长，并提出了水泥浆体 28 d 抗压强度和固空比之间的相互关系式：

$$R = ax^3 \qquad (10.3\text{-}28)$$

式中，R 为水泥浆体 28 d 抗压强度；a 为孔隙率等于零时的水泥浆体本征强度；x 为固空比。

式（10.3-27）反映了简单匀质固体材料的孔隙率与强度的关系，式（10.3-28）是把水泥浆体也作为匀质材料来对待。

对混凝土而言，混凝土的强度与空隙率间同样存在着与上述相似的关系，但是由于混凝土中含有集料，就不能将之视为匀质材料，也就不能简单地将其强度与孔隙率建立一个如同水泥浆体那样的通用关系式。在相同的水泥浆体孔隙率的情况下，混凝土的强度可以有极大的差异，有时其强度差别可达数倍之大。其缘由在于混凝土中除水泥浆体外还含有大量的粗、细集料，而混凝土的孔隙率主要取决于粗、细集料的级配。此外，还由于混凝土中的粗集料与水泥浆体间存在着过渡区的界面缝，所以，混凝土材料的强度与孔隙率的关系更为复杂化，难以建立一个通用的关系式。

（4）养护温度、湿度

1）温度　养护温度高，水泥的水化速度快，早期强度高，但 28 d 及 28 d 以后的强度与水泥的品种有关。普通硅酸盐水泥混凝土与硅酸盐水泥混凝土在高温养护后，再转入常温养护至 28 d，其强度较一直在常温或标准养护温度下养护至 28 d 的强度低 10%～15%；而矿渣硅酸盐水泥以及其他掺活性混合材料多的硅酸盐水泥混凝土，或掺活性掺合料的混凝土经高温养护后，28 d 强度可提高 10%～40%。当温度低于 0℃时，水泥水化停止后，混凝土强度停止发展，同时还会受到冻胀破坏作用，严重影响混凝土的早期强度和后期强度。受冻越早，冻胀破坏作用越大，强度损失越大。因此，应特别防止混凝土早期受冻。

2）湿度　环境湿度越高，混凝土的水化程度越高，混凝土的强度越高。如环境湿度低，则由于水分大量蒸发，混凝土不能正常水化，严重影响混凝土的强度。受干燥作用的时间越早，造成的干缩开裂越严重（因早期混凝土的强度较低），结构越疏松，混凝土的强度损失越大。混凝土在浇注后，应在 12 h 内进行覆盖草袋、塑料薄膜等，以防水分蒸发过快，并应按规定进行浇水养护。使用硅酸盐水泥、普通硅酸盐水泥、矿渣硅酸盐水泥时保湿时间应不小于 7 d；使用火山灰质硅酸盐水泥和粉煤灰硅酸盐水泥时，掺用缓凝型外加剂或有抗渗性要求，应不小于 14 d。GBJ 146—90 规定，粉煤灰混凝土的保湿时间不得少于 14 d。高强混凝土则在成形后须立即覆盖或采取保湿措施。

（5）龄期

在正常养护条件下，混凝土强度随龄期的增加而增大，最初 14 d 强度增长较快，28 d 以后增长缓慢。用中等强度等级普通硅酸盐水泥（非 R 型）配制的混凝土，其强度与龄期（$n \geqslant 3$）的对数成正比，其关系为

$$\frac{f_{28}}{f_n} = \frac{\lg 28}{\lg n} \qquad (10.3\text{-}29)$$

式中，f_n 为 n 天龄期混凝土的抗压强度。

此式可用于估计混凝土的强度，但由于影响混凝土强度的因素很多，故结果只能作参考。对使用普通硅酸盐水泥的中低强度混凝土和高强度混凝土也可分别按 $f_7 = (0.55 \sim 0.75) f_{28}$、$f_7 = (0.80 \sim 0.95) f_{28}$ 估算强度，混凝土强度高时取上限。中低强度混凝土在 3、6、12 个月龄期时的强度分别约为 28 d 龄期时的 1.2、1.4、1.5 倍。掺加粉煤灰等掺合料时，混凝土的早期强度可能有所降低，但后期强度增长大。

（6）施工方法、施工质量及其控制

采用机械搅拌可使拌合物的质量更加均匀，特别是对水灰比较小的混凝土拌合物。在其他条件相同时，采用机械搅拌的混凝土与采用人工搅拌的混凝土相比，强度可提高约 10%。采用机械振动成形时，机械振动作用可暂时破坏水泥浆的凝聚结构，降低水泥浆的黏度，从而提高混凝土拌合物的流动性，有利于获得致密结构，这对水灰比小的混凝土或流动性小的混凝土尤为显著。

此外，计量的准确性、搅拌时的投料次序与搅拌制度、混凝土拌合物的运输与浇灌方式（不正确的运输与浇灌方式会造成离析、分层）对混凝土的强度也有一定的影响。

（7）试验参数对强度的影响

试验参数包括混凝土试件尺寸、几何形状、干湿状况以及加荷条件等。15 cm×15 cm×15 cm 的混凝土立方体试件比 ϕ15 cm×30 cm 圆柱体的强度约高 10%～15%。在进行混凝土试件强度压力试验时，气干试件比饱和湿度状态下的相应试件的强度高 20%～25%。

混凝土试件在进行强度压力试验时，加荷条件对强度有重要的影响，加荷制度必须按有关试验标准进行。

（8）拌合水

用于拌制混凝土用的水中，当杂质过量时不仅影响混凝土的强度，而且影响凝结的时间，出现盐霜（白色盐类混凝土表面的沉积），并腐蚀钢筋及预应力钢筋。通常，拌合水对混凝土强度的影响很小，因为在混凝土拌合物的规范中，水质量的保护是用一条款说明应符合饮用水。决定未知的拌制混凝土水性能是否适用的最佳方法，是用未知水拌制的水泥凝结时间和砂浆强度与用清洁水拌制的相对比。用有疑问的水拌制的试块 7 天、28 天抗压强度等于或至少是参考试样强度的 90%；同样，拌合水的质量不致影响水泥凝结时间到不能接受的程度。

4.1.2　混凝土的其他强度

（1）抗拉强度

混凝土属于脆性材料，抗拉强度只有抗压强度的 1/10～1/20，且比值随混凝土抗压强度的提高而减少。在混凝土结构设计中，通常不考虑混凝土承受拉力，但混凝土的抗拉强度与混凝土构件的裂缝有着密切的关系，是混凝土结构设计中确定混凝土抗裂性的重要依据。用轴向拉伸方向测定时，外力的作用线与试件的轴线不易重合，且夹具处易被夹坏。GB/T 50081—2002 规定采用劈拉法测定，即采用边长为 150 mm 的立方体试件，劈拉强度 f_{st} 按式（10.3-30）计算：

$$f_{st} = \frac{2P}{\pi A} \qquad (10.3\text{-}30)$$

式中，P 为破坏荷载，N；A 为试件受劈面的面积，mm^2。

实验结果表明，混凝土的轴心抗拉强度与劈拉强度的比值约为 0.9。混凝土抗拉强度与抗压强度大致有以下几个规律：当混凝土抗压强度提高或随龄期而增长，抗拉强度的增长率一般均比抗压强度低；选用碎石作粗集料，对混凝土抗拉强度的改善优于抗压强度；养护条件对混凝土抗拉强度的影响比抗压强度更为敏感；捣实不充分或含气量大对抗压强度的影响大于抗拉强度。

（2）抗剪强度

在混凝土结构中出现纯剪很少，但由于切应力与法向应力的复合，常常会导致混凝土结构的破坏。因此，混凝土的抗剪强度也是一项重要的力学性能。

直接测定混凝土的抗剪（纯剪）强度，在测试技术上还存在着困难，无论是中空圆柱体还是在跨度很短的梁上进行

抗剪试验，都会因为有主拉应力的出现，而混凝土的抗拉强度又比抗剪强度低，使所测得的抗剪强度的离散性很大。只有根据复合应力试验才能得到可靠的抗剪强度。

图10.3-15所示为混凝土典型的Mohr破坏图。该图的描述如下，混凝土受剪时的强度 τ_o，以破坏包络线与垂直轴的交点来表示。按此法确定的混凝土抗剪强度约为抗压强度的40%。

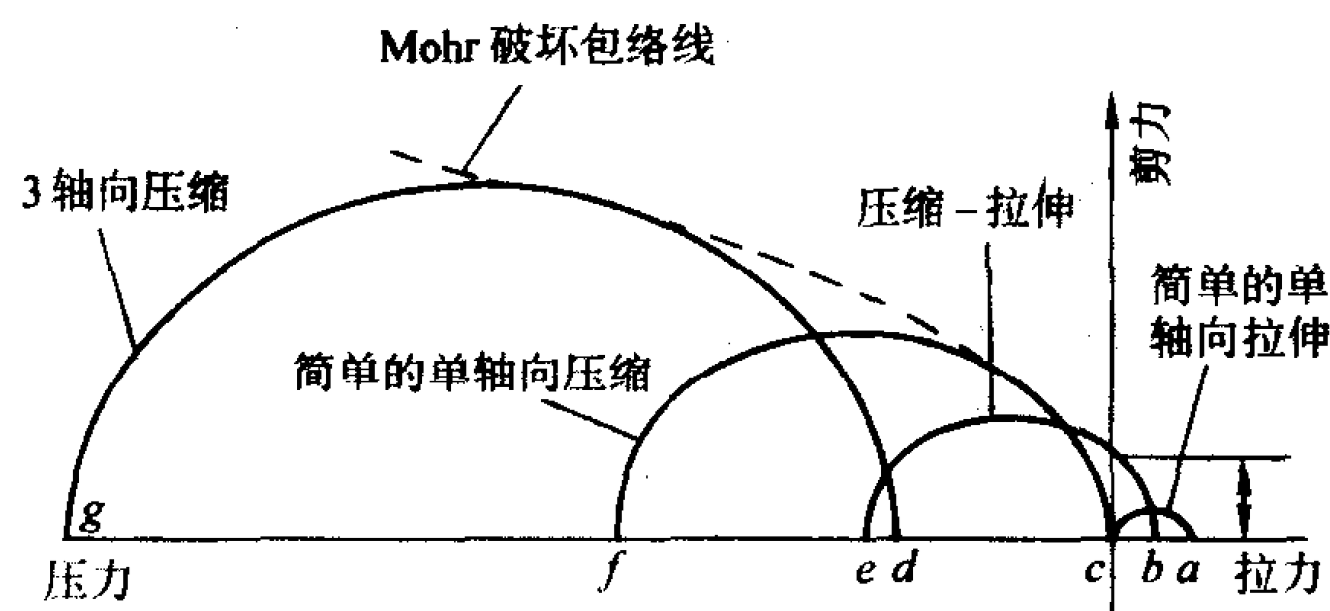


图10.3-15 混凝土典型的Mohr破坏图

(3) 冲击强度

混凝土的冲击强度对施打预制混凝土基桩和承受冲击荷载的混凝土机械设备基础都具有重要意义。

Green对此做了大量的试验研究工作，提出了以混凝土试件承受重复落球的能力和吸收的能量来作为评定混凝土冲击强度的主要标准。以混凝土达到“不回弹”状态之前可能承受的落球次数来表征其性能，因“不回弹”状态反映了混凝土已达到冲击破坏的程度。以试件断裂时，单位面积上所消耗的能量（0.1 J/mm^2）表示冲击强度。

Green的研究工作表明：

1) 采用较小的击锤（如直径为25 mm）进行冲击试验时，所得的结果离散性比静力抗压强度大，其原因是在进行标准的抗压试验时，承受高应力的软弱区域可能由于徐变而卸载，而冲击试验在极短的变形时间内不可能产生应力重分布。

2) 混凝土的静力抗压强度愈高，试件断裂前，每次落球所吸收的能量愈低。

3) 由棱角较多且表面粗糙的碎石粗集料所配制的混凝土，其冲击强度高于砾石混凝土。采用较小粒径的粗集料可以显著地改善混凝土的抗冲击性能。选用低弹性模量和低泊松比的粗集料，也能得到上述的同样效果。

(4) 疲劳强度

在混凝土工程结构承受重复荷载时，混凝土材料在多次重复荷载的作用下，会发生疲劳破坏，破坏时的混凝土强度远低于在静载下的抗压强度。

在结构承受重复荷载时，混凝土处于高应力（σ_h）和低应力（σ_t）交替力作用下工作。重复荷载作用下，混凝土的应力-应变曲线随荷载的重复次数而变化。卸载时的滞回曲线随着荷载重复次数的增加而逐渐由直线变成凹向应力轴的曲线，其凹曲程度的增大，是混凝土趋近破坏程度的标志。

混凝土的疲劳特性反映在疲劳破坏上是在一定应变下发生的。而疲劳极限应变值大于静力破坏时的极限应变。

混凝土的受压疲劳强度，在1 000万次循环下，一般介于静力抗压强度的60%～64%之间。σ_h/σ_t 愈高，则混凝土的疲劳强度愈低。

混凝土的弯曲疲劳特性与受压疲劳极其相似，只是弯曲疲劳强度受试件湿度的影响较显著。混凝土弯曲疲劳强度在1 000万次循环下，约为静力强度的55%。掺引气剂的混凝土和轻集料混凝土的疲劳特性与普通混凝土相同。在钢筋混凝土结构中，混凝土受疲劳而引起的裂缝扩展，会使钢筋的应力增高而使钢筋产生疲劳的可能性增大。

(5) 黏结强度

混凝土黏结强度是指混凝土与钢筋的黏结强度（也有称之为握裹力），主要产生于混凝土与钢筋之间的摩擦力和黏着力以及钢筋受到混凝土收缩的影响。

在混凝土抗压强度较低（20 MPa左右）时，黏结强度与抗压强度近似呈线性关系。但随着混凝土抗压强度的提高，黏结强度的提高逐渐减小，当混凝土抗压强度达到40 MPa以上时，黏结强度几乎不再提高。

钢筋在混凝土中的位置对黏结强度有影响。水平位置的钢筋由于混凝土内分层的原因，其黏结强度低于垂直位置的钢筋。

温度升高会使黏结强度降低。在200～300℃时的黏结强度，可比室温条件下降低一半，由于混凝土的收缩作用对钢筋的影响，干燥混凝土与钢筋间的黏结强度比潮湿混凝土高。经受干湿交替、冻融循环和重复交变荷载的作用，混凝土与钢筋的黏结强度也会降低。

4.1.3 混凝土的断裂与破坏

(1) 混凝土的破坏机理

混凝土的抗压强度是混凝土材料最基本的性质，也是实际工程对混凝土要求的基本指标；而抗压强度是以混凝土破坏时的压应力大小来衡量的。因此，研究混凝土的强度必须研究混凝土的破坏过程。

混凝土在压力作用下，产生纵向与横向变形。当荷载增大到一定程度以后，试件中部的横向变形达到混凝土的极限值时，则产生纵向裂纹，继续增加荷载，裂纹进一步扩大和延伸，同时产生新的纵向裂纹，最后混凝土丧失承载能力而被破坏。因此，混凝土的受压破坏过程，实际上是内部裂纹的扩展以至互相连通的过程，也是混凝土内部结构不连续的变化过程。当混凝土的整体性和连续性遭到破坏时，其外观体积也发生变化，随着荷载增大，体积发生膨胀。根据这一现象，可以判断在压力作用下，混凝土产生裂纹的依据。

了解机理的目的是为了搞清楚裂纹在混凝土中产生的部位，以及其扩展与延伸的途径，可以采取针对性措施，提高混凝土的强度。

(2) 判断混凝土受压过程中出现裂纹的依据

采用混凝土棱柱体试件，尺寸为10 mm×10 mm×30 cm。在轴向压力作用下，从中取出单位立方体，其体积变化可用式（10.3-31）表示：

$$\frac{\Delta v}{v}=\varepsilon\ (1-2\mu) \qquad (10.3\text{-}31)$$

式中，$\frac{\Delta v}{v}$ 为混凝土的体积变化与原来体积之比；ε 为纵向变形；μ 为泊松比。

从式（10.3-31）可见，当 $\mu>0.5$ 时，表示在压缩的情况下，混凝土的体积反而产生膨胀，这是由于混凝土在受压过程中产生了裂纹，使混凝土外观体积增大，故 $\mu>0.50$。

混凝土及其组成材料是在荷载增大到一定程度之后，才出现裂纹的。当裂纹出现后，其特征是荷载增大的同时，体积发生膨胀。

当作用压力为 P_1 时，材料的体积变化为

$$\frac{\Delta v_1}{v}=\varepsilon_1\ (1-2\mu_1) \qquad (10.3\text{-}32)$$

当作用压力为 P_2 时，材料的体积变化为

$$\frac{\Delta v_2}{v}=\varepsilon_2\ (1-2\mu_2) \qquad (10.3\text{-}33)$$

式中，ε_1 为作用压力为 P_1 时的纵向弹性变形；ε_2 为作用压力为 P_2 时的纵向弹性变形；μ_1 为作用压力为 P_1 时的泊松比；μ_2 为作用压力为 P_2 时的泊松比；$\frac{\Delta v_1}{v}$ 为作用压力为 P_1

时的体积变化与原体积比；$\frac{\Delta v_2}{v}$为作用压力为 P_2 时的体积变化与原体积比。作用压力由 P_1 增大到 P_2 时，其单位体积变化为

$$\frac{\Delta v_1 - \Delta v_2}{v} = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(1 - 2\mu_{12}) \qquad (10.3\text{-}34)$$

式中，μ_{12}为作用压力由 P_1 增大到 P_2 时，混凝土在该荷载区间的泊松比。

由上式可见，若 $\mu_{12} > 0.5$，则说明作用荷载由 P_1 增大到 P_2 时，混凝土的体积膨胀 $\mu_{12} > 0.5$ 作为检验混凝土在压缩条件下出现裂缝的依据。

(3) 在应力状态下混凝土的力学行为

在压荷载的作用下，混凝土处于压应力状态中，其力学行为的特征是混凝土内部微裂缝的扩展。通过混凝土受压的应力-应变曲线，可以明确地描述并阐明混凝土内部微裂缝的扩展与强度破损的关系，因为混凝土的应力-应变曲线的变化及混凝土的破损都是受混凝土内部微裂缝的扩展过程所控制。

混凝土是一种复合材料，其强度是水泥强度、集料强度以及组分材料之间相互作用的函数。从图 10.3-16 所示的集料、混凝土与硬化水泥浆体的典型应力-应变曲线中，可以看出集料与硬化水泥浆体的前大半段的应力-应变曲线呈线弹性关系、而混凝土的应力-应变曲线却呈现为高度的非线性关系，表征了混凝土在压荷载作用下的非弹性力学行为。

混凝土的应力-应变曲线与其两种组分材料的应力-应变曲线存在着明显的差别，一方面是它们之间各自的弹性模量相差较大，但是更为重要的是混凝土在承受荷载前已存在的内部裂缝和缺陷，在压应力状态下都会扩展，直接导致了混凝土应力-应变曲线的非弹性力学行为。由于混凝土内部的裂缝更多的是集中在集料与水泥浆体的界面，因此，界面黏结强度的强弱，对混凝土的应力-应变曲线的特性有更为密切的关系，最终也会影响混凝土强度的高低。试验已经表明：降低集料与水泥浆体间界面的黏结强度，会加剧混凝土应力-应变曲线的非线性。高强混凝土由于具有较强的界面黏结强度，其应力-应变曲线就趋于线性。而采用接近于水泥基材刚度的集料，其混凝土的应力-应变曲线也趋于线性。

混凝土在压荷载作用下，裂缝的扩展过程可分为 3 个阶段——裂缝引发、裂缝缓慢扩展与裂缝快速扩展。混凝土在不同应力状态下，裂缝扩展的 3 个阶段决定了混凝土应力-应变曲线的性质与混凝土破损的关系，见图 10.3-16。

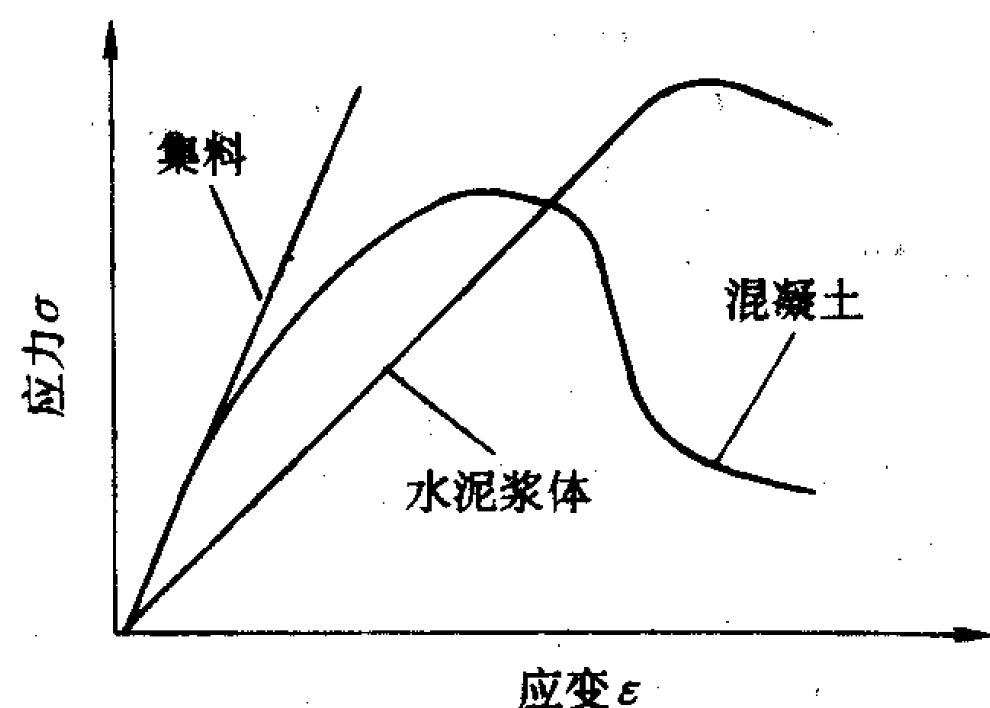


图 10.3-16 典型应力应变曲线

1) 裂缝引发阶段　在混凝土所受的荷载低于 30% 极限荷载时（即混凝土的压力低于极限的 30% 时），其内部的界面缝（图 10.3-17 中称之为黏结裂缝）在这样的低压应力状态时，十分稳定，几乎没有扩展的倾向。但是，在拉应变高度集中的局部区域内，也可能引发一些附加的裂缝，这些微裂缝在低应力时也能保持稳定。因此，在此阶段，混凝土的应力-应变曲线几乎是直线。

2) 裂缝缓慢扩展阶段　在混凝土所受的荷载为极限荷载的 30% ~ 50%（混凝土的压应力为极限的 30% ~ 50%）时，界面缝开始扩展，但较缓慢，且其扩展多数仍在界面过渡区，如图 10.3-17 所示，此时的裂缝扩展是黏结裂缝缓慢生长。在此阶段，混凝土的应力-应变曲线开始产生一定的曲率呈较弱的非线性。此时，如果保持混凝土的应力水平不变，则裂缝扩展就会停止。因此，对此阶段也可称之为稳定的裂缝扩展阶段。

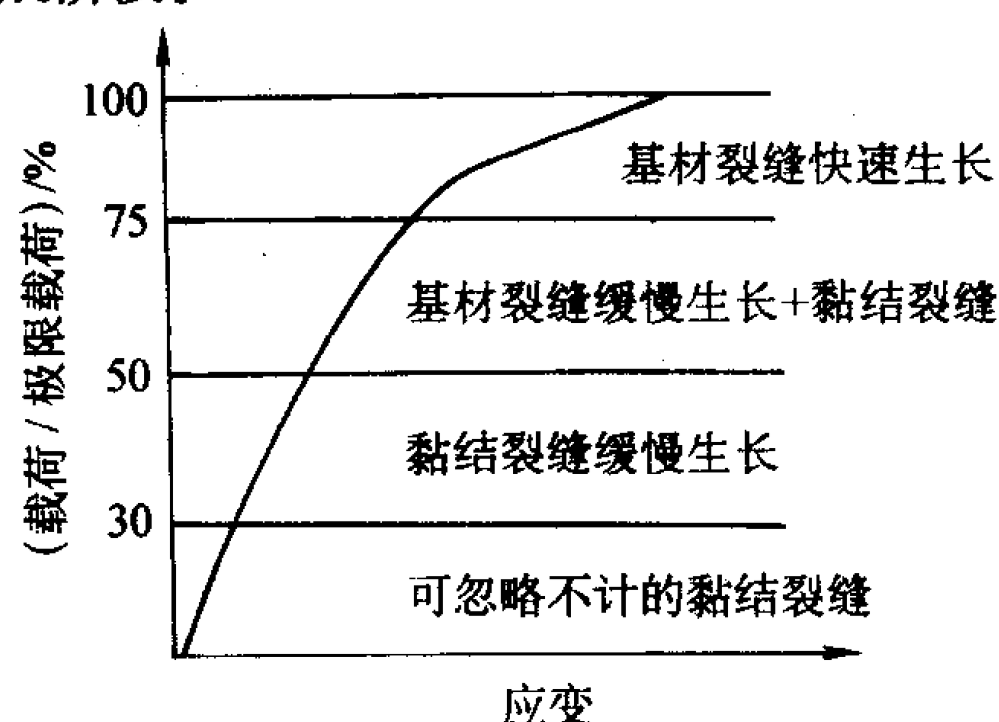


图 10.3-17 不同应力情况下的裂缝扩展图

当混凝土所受的荷载一旦超过极限荷载的 50% 时，裂缝扩展就开始延伸到水泥基材中，随着水泥基材的开裂，原有的分离界面缝也在扩展，并开始贯通，逐渐形成一个连续的裂缝体系。

3) 裂缝快速扩展阶段　当混凝土继续承受加载，其压应力超过极限应力的 75% 后，水泥基材的裂缝即迅速扩展并延伸，在第二阶段中所形成的裂缝体系成为不稳定状态，最终引起混凝土的破损。在此阶段，即使荷载不再继续增加，裂缝扩展也会自发继续而不停止。因此，对此阶段也可称为不稳定的裂缝扩展阶段。

通过上述的混凝土在压力状态下以应力-应变曲线表征的力学行为，就可以理解在钢筋混凝土和预应力混凝土结构设计时，对混凝土一系列的力学性能指标作出的相应的规定。如混凝土设计强度的取值、疲劳强度设计值、长期荷载作用下的混凝土设计强度的取值（包括预应力混凝土结构中建立的混凝土预压应力值）等等。这些规定都反映了混凝土在不同压应力状态下的力学行为特性，都与混凝土内部裂缝扩展的规律有内在的联系。

应该指出，图 10.3-17 所示的图形是在“柔性”材料试验机所做的试验情况下得出的。若使用能维持恒定应变速率并具有足够刚性的材料试验机进行试验，得出全应力-应变曲线，则混凝土的应力-应变曲线将显示出很明显的曲线下降分枝。如图 10.3-18 所示。

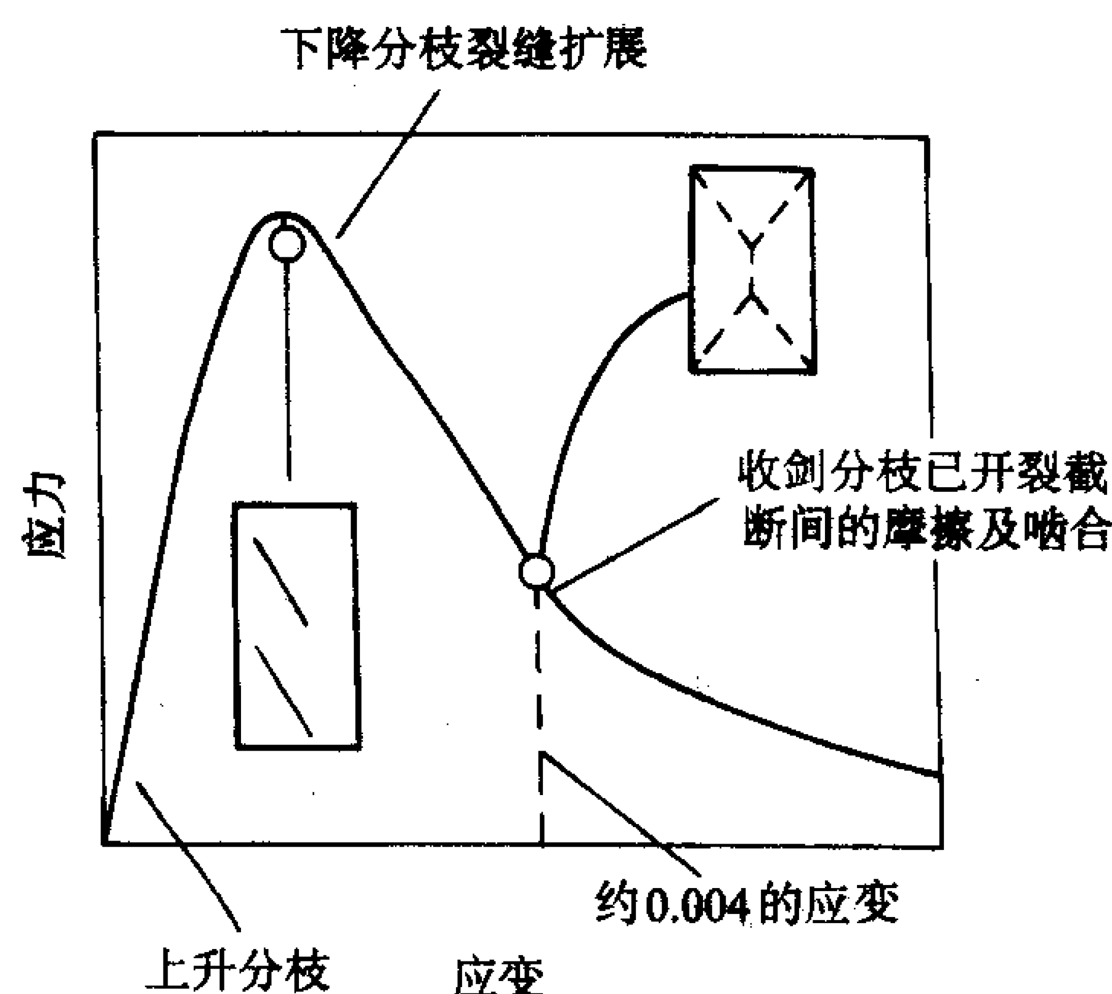


图 10.3-18 混凝土全应力-应变曲线的三个分枝

图 10.3-17 所反映的曲线，即使当荷载达到最大值时，

裂缝也还未扩展到能引起受压的混凝土完全破损。而在图10.3-18中可看出，一直到应力-应变曲线的峰点，已经微裂的混凝土保持为一超静定的稳定结构，在裂缝完全贯通混凝土之前，仍然存在一些附加的应变能力。因此，可以说明混凝土的断裂是逐渐的，而不是某单一裂缝不稳定扩展的结果。

4.2　混凝土的变形性能

混凝土的变形如同强度一样，也是混凝土的一项重要的力学性能。混凝土工程在承受荷载后或在使用环境中，会产生复杂的变形，也往往会引起混凝土的开裂以至破损。混凝土的变形源于许多不同的起因，但从总体上来看，混凝土的变形大致可分为3种类别：

1）弹性变形或称之为瞬时变形，是指外界对混凝土施加荷载后应力而产生的变形；

2）收缩变形，包括塑性收缩、干燥收缩、温度收缩和碳化收缩；

3）徐变，在持续应力作用下，随时间延长而逐渐增大的变形。

4.2.1　弹性变形

混凝土是一种非均质材料，属于弹塑性体。在外力作用下，既产生弹性变形，又产生塑性变形，即混凝土的应力与应变的关系不是直线而是曲线，如图10.3-19所示。应力越高，混凝土的塑性变形越大，应力与应变曲线的弯曲程度越大，即应力与应变的比值越小。混凝土的塑性变形是内部微裂纹产生、增多、扩展与汇合等的结果。

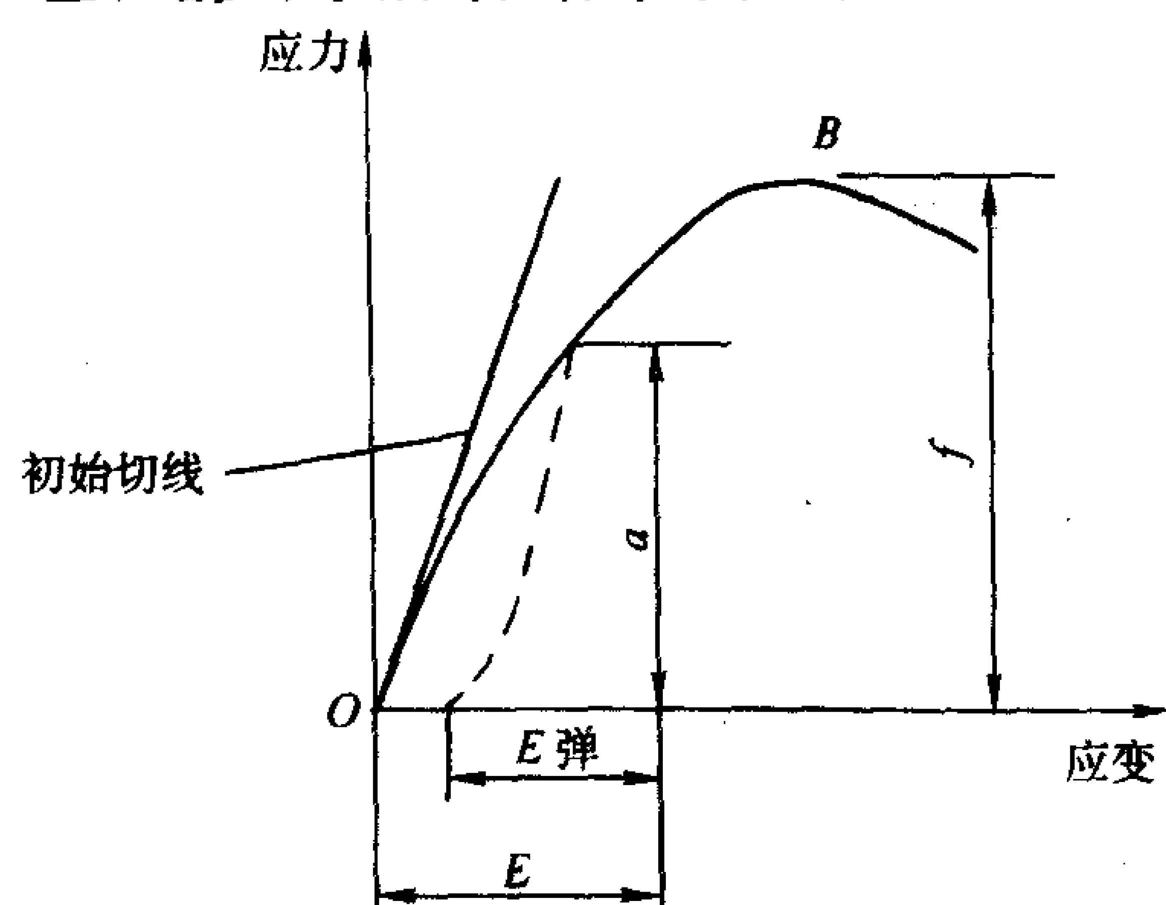


图10.3-19　混凝土在压力作用下的应力应变曲线

材料的弹性特性是衡量其刚性的依据。在混凝土结构计算中，应用了弹性模量来表征。从非线性的混凝土应力-应变曲线来确定其弹性模量确有其难处。目前，从非线性的混凝土应力-应变曲线上计算其模量有4种方法，分述于后。

1）初始切线模量　由混凝土应力-应变曲线的原点对曲线所作切线的斜率来求得。由于混凝土在受压的初始加荷阶段，原有的裂缝在初始加荷后会引起闭合，从而反映在应力-应变曲线上稍呈凹形，故初始切线模量难以求得。因此，该模量没有实用意义。

2）切线模量　是通过应力-应变曲线上任一点所作切线的斜率来求得。它只适用于很小的荷载范围。

3）割线模量　是由混凝土应力-应变曲线的原点与曲线上相应的破坏荷载下应力的40%的点作连接线，以该线的斜率来求得。它包括了非线性的成分。由于该方法比较容易测准，因此，在工程上常被采用。

4）弦线模量　是由在纵向应变为50微应变的点至相应的破坏荷载下应力的40%的点间所作的连接线的斜率求得。该方法与割线模量的区别在于将连接点的起点由原点移至纵向应变为50微应变的点上，以消除应力-应变曲线起始时所呈现的轻微凹形的影响。弦线模量的测定比较简单，而且更为精确。因此，用此方法测定混凝土的弹性模量更为实用，且在给定的应力下所测定的应变，可认为是弹性的。

影响混凝土弹性模量的主要因素如下。

1）混凝土的强度　混凝土的强度越高，则其弹性模量越高。

2）混凝土水泥用量与水灰比　混凝土的水泥用量越少，水灰比越小，粗细骨料的用量越多，则混凝土的弹性模量越大。

3）骨料的弹性模量与骨料的质量　骨料的弹性模量越大，则混凝土的弹性模量越大。骨料的泥及泥块等杂质含量越少，级配越好，则混凝土的弹性模量越高。

4）养护和测试时的湿度　混凝土养护和测试时的湿度越高，则测得的弹性模量越高。湿热处理混凝土的弹性模量高于标准养护混凝土的弹性模量。

5）引气混凝土的弹性模量较非引气的混凝土低20%～30%。

4.2.2　收缩变形

混凝土的收缩通常有以下几种类型。

1）塑性收缩　是混凝土在浇灌后的初期变形，由新拌混凝土表面水分蒸发而引起的变形。

2）干燥收缩　是混凝土在终凝后，混凝土表面水分蒸发而引起的变形。近年来，由于高性能混凝土的发展，又提出了“自生收缩”（autogeneous shrinkage）的概念，此收缩来自于混凝土“自干燥”作用，即由于混凝土水灰比低，水泥在水化过程中混凝土中的水量或内部湿度自发地减少而导致的收缩变形。

3）温度收缩　是由于温度变化而产生的混凝土收缩变形。

4）碳化收缩　是大气中的CO_2对混凝土产生碳化作用而引起的混凝土收缩变形。

现将该四种收缩变形分述于后。

（1）塑性收缩变形

塑性收缩是在混凝土仍处于塑性状态时发生的。因此，也可称之为混凝土硬化前或终凝前收缩。塑性收缩一般发生在混凝土路面或板状结构。

产生塑性收缩或开裂的原因是在暴露面积较大的混凝土工程中，当表面失水的速率超过了混凝土泌水的上升速率时，会造成毛细管负压，新拌混凝土的表面会迅速干燥而产生塑性收缩。此时，混凝土的表面已相当稠硬而不具有流动性。若此时的混凝土强度尚不足以抵抗因收缩受到限制而引起的应力时，在混凝土表面即会产生开裂。此种情况往往在新拌混凝土捣捣以后的几小时内就会发生。

典型的塑性收缩裂缝是相互平行的，间距约为2.5～7.5 cm，深度约为2.5～5 cm。

当新拌混凝土被基底或模板材料吸去水分，也会在其接触面上产生塑性收缩而开裂，也可能加剧混凝土表面失水所引起的塑性收缩而开裂。

引起新拌混凝土表面失水的主要原因是水分蒸发速率过大、高的混凝土温度（由水泥水化热所产生）、高的气温、低的相对湿度和高风速等，不论是单独作用还是几种因素的综合，都会加速新拌混凝土表面水分的蒸发，增大塑性收缩并开裂的可能性。

导致新拌混凝土塑性收缩的原因除前述的主要原因外，还有集料的吸水、水泥浆体的收缩以及模板的鼓胀、下沉等因素。

为预防新拌混凝土的塑性收缩和开裂，可根据实际情况，有针对性地采取以下一些技术措施：

1）设置临时挡风设施，以减小混凝土表面所受的风速；

2）设置临时遮阳设施，以降低混凝土的表面温度；

3）在高温季节施工时，将集料与拌合用水冷却，以降低新拌混凝土的温度；

4）对干燥的、吸水性强的集料先以水湿润；

5）与混凝土接触的能吸水的地基和模板在挠捣混凝土前先以水湿润；

6）施工时尽量缩短浇灌混凝土与养护开始前的时间间隔；

7）在浇灌混凝土与抹面之间如有较长的间隔时间，应在混凝土表面临时加盖聚乙烯薄膜等覆盖层；

8）抹面以后应立即在混凝土表面用湿麻布覆盖或施用喷雾、养护剂，使混凝土尽量减少蒸发。

此外，对尚处于塑性状态的混凝土施加二次振动，可以减少大面积、小厚度混凝土工程部位的沉降裂缝和塑性收缩裂缝。因为二次振动不仅可以改善混凝土与钢筋之间的黏结，而且能缓解粗集料颗粒四周的塑性收缩应力，从而还能增进混凝土的强度。

（2）干燥收缩变形

混凝土在环境中会产生干缩湿胀变形。水泥石内吸附水和毛细孔水蒸发时，会引起凝胶体紧缩和毛细孔负压，从而使混凝土产生收缩。当混凝土吸湿时，由于毛细孔负压减小或消失而产生膨胀。

混凝土在水中硬化时，由于凝胶体中胶体粒子表面的水膜增厚，使胶体粒子间的距离增大。混凝土产生微小的膨胀，此种膨胀对混凝土一般没有危害。混凝土在空气中硬化时，首先失去毛细孔水。继续干燥时，则失去吸附水，引起凝胶体紧缩（此部分变形不可恢复）。干缩后的混凝土再遇水时，混凝土的大部分干缩变形可恢复，但约有30%～50%不可恢复，混凝土的湿胀变形很小，一般无破坏作用。混凝土的干缩变形对混凝土的危害较大。干缩可使混凝土的表面产生较大的拉应力而引起开裂，从而使混凝土的抗渗性、抗冻性、抗侵蚀性等降低。

影响混凝土干缩变形的因素主要有以下几种。

1）水泥用量、细度、品种。水泥用量越多，水泥石含量越多，干燥收缩越大。水泥的细度越大，混凝土的用水量越多，干燥收缩越大。高标号水泥的细度往往较大，故使用高标号水泥的混凝土干燥收缩较大。使用火山灰质硅酸盐水泥时，混凝土的干燥收缩较大；而使用粉煤灰硅酸盐水泥时，混凝土的干燥收缩较小。

2）水灰比。水灰比越大，混凝土内的毛细孔隙数量越多，混凝土的干燥收缩越大。一般用水量每增加1%，混凝土的干缩率增加2%～3%。

3）骨料的规格与质量。骨料的粒径越大，级配越好，则水与水泥用量越少，混凝土的干燥收缩越小。骨料的含泥量及泥块含量越少，水与水泥用量越少，混凝土的干燥收缩越小。针、片状骨料含量越少，混凝土的干燥收缩越小。

4）养护条件。养护湿度高，养护的时间长，则有利于推迟混凝土干燥收缩的产生与发展，可避免混凝土在早期产生较多的干缩裂纹，但对混凝土的最终干缩率没有显著的影响。采用湿热养护时可降低混凝土的干缩率。

（3）温度收缩变形

温度收缩在国内习惯称之为冷缩。此种收缩变形是由于温度下降所引起的体积收缩。当冷缩受到约束时，混凝土就会产生裂缝。

混凝土与一般固体材料一样，在热性能上呈现热胀冷缩。与温度变化有关的混凝土应变决定于混凝土的热膨胀系数与温度高低变化的程度。由于混凝土中的水泥在水化过程中会产生大量的水化热，特别是在大体积混凝土结构中，如果散热条件较差，混凝土在浇灌后的初始数天内，混凝土内部温度大幅度升高，而当环境温度较低时，使混凝土的温度逐渐降至环境温度，混凝土就会产生温度收缩应变，而此时混凝土的抗拉强度又较低，因此会形成混凝土的开裂。

混凝土的热胀系数随集料的热膨胀系数而变。通常混凝土的热胀系数为（6～12）$\times 10^{-6}K^{-1}$，如果混凝土的热胀系数为$10\times 10^{-6}K^{-1}$，而温度下降15℃，则会产生150×10^{-6}的温度收缩应变。假定混凝土的弹性模量为2.07×10^4 MPa，则在约束条件下，混凝土由于温度收缩应变所产生的拉应力可高达13.1 MPa。

因此，在实际工程设计时，对一些超静定结构必须计算由于温度变化而产生的应力，待别是在大体积混凝土结构中，必须考虑由于水泥水化热而引起混凝土温度大幅度升高。混凝土产生温度收缩变形的主要影响因素如下。

1）水泥的品种和水泥用量会直接影响水泥水化期的发热量。低热水泥的水化热和水化速度比普通硅酸盐水泥有显著的降低。为防止或减少混凝土的温度收缩变形，应优先考虑选用低热水泥。

2）在混凝土配合比设计中，在能满足混凝土强度的前提下，尽可能降低水泥用量，也可以在混凝土中掺入矿渣、火山灰或粉煤灰等掺合料，以降低混凝土的水化热。

3）集料的特性对混凝土的温度收缩变形也有较大的影响。应选择热胀系数低的集料，因为如前所述，混凝土的热胀系数与集料的膨胀系数有关，集料的膨胀系数低，所配制的混凝土的热胀系数也低，从而就能降低混凝土的温度收缩变形。如果在技术、经济上可行，此项措施可成为大体积混凝土防止因温度应变而产生裂缝的主要办法。此外，大体积混凝土在酷暑气温下施工时，可采取冷却集料的方法，在混凝土搅拌过程中加入冰块，但必须计算冰块的水量并在配合比中扣除该水量。该法可使新拌混凝土的温度限于10℃以下，能有效地降低大体积混凝土的温度应变。

（4）碳化收缩变形

混凝土碳化收缩变形是经受碳化作用而产生的。在实际工程中碳化收缩往往与干缩相伴发生。因此，也可将之视为干燥收缩的一个特例。然而，碳化收缩和干燥收缩在本质上是完全不同的。

碳化收缩变形是不可逆的，引起混凝土碳化收缩的起因有两种解释：

第一种认为CO_2与C-S-H反应引起水分的损耗，收缩与失水的关系类似于普通的干燥作用；

第二种认为处在由于缩引起的应力状态下，$Ca(OH)_2$晶体的分解和在无应力空间$CaCO_3$的沉淀，引起水泥浆体的可压缩性的提高。

碳化收缩变形也是相对湿度的函数。在相对湿度高时，由于混凝土的孔隙大部分被水充满，CO_2难以扩散进入混凝土，因此，碳化作用难以进行。而相对湿度过低（25%左右）时，孔隙中没有足够的水使CO_2生成碳酸，碳化作用也难以进行。只有在中等相对湿度（50%左右）时，碳化速率最高，混凝土的碳化收缩也最大。

干燥与碳化收缩产生的先后次序，对混凝土总收缩值有很大的影响。干燥收缩与碳化收缩同时发生时所引起的混凝土总收缩值比先干燥收缩后再碳化收缩所引起的混凝土总收缩值有显著的降低。当混凝土在含有较高浓度的CO_2的空气中经受潮湿、干燥交替循环时，混凝土的碳化收缩变形就更加剧烈。

在混凝土工程中，由于干燥收缩变形和碳化收缩变形都集中反映在混凝土的表层，两个收缩变形值的叠加，提高了混凝土不可逆收缩变形值，就可能引起混凝土严重的收缩裂缝。因此，处于CO_2浓度较高的环境中的混凝土工程，如汽

车库、停车场、公路路面以及大会堂等，对碳化收缩变形更应引起重视。

混凝土的收缩可以持续很长时间，甚至在28 d之后仍能观察到一些变化。在长期收缩中有一部分就可能是碳化作用所引起的。在混凝土长期的收缩变形中，后期的收缩速率则随时间的推移而显著减小。如：

2周内的混凝土的收缩为20 d收缩的20%～25%；

3月内的混凝土的收缩为20 d收缩的50%～60%；

1年内的混凝土的收缩为20 d收缩的75%～80%。

4.2.3 混凝土的徐变

在混凝土学术界普遍认为混凝土的徐变和干缩是相互联系的现象，有许多相似之处。因为干缩和徐变都是起源于水化水泥浆体；且影响干缩的因素同样也影响徐变，通常以同一方式影响；另外二者的应变量大致相同和部分可逆。

实际上，混凝土干缩变形和徐变通常是同时发生的。在混凝土中引起徐变的起因与干缩变形一样，主要是由于水化水泥浆体中吸附水的消失。二者的差别是：干缩是以混凝土与周围环境的湿度差为驱动力，而徐变则是以持续施加的应力为驱动力。

徐变可定义为持续应力下的应变增加，混凝土徐变反映了其应力-应变特性与时间的函数关系。

混凝土的徐变的一些专门术语，如：基本徐变（basic creep）被定义为在混凝土与周围环境之间无干缩或水分迁移条件下所发生的徐变。干燥徐变（drying creep）是另一种徐变，发生于混凝土试件承受荷载时是干燥状态的条件下。总徐变是基本徐变与干燥徐变之和。比徐变（specific creep）被定义为施加单位应力的徐变应变。徐变系数被定义为徐变应变与弹性应变之比值。

徐变的本质或机理，目前还是一个有争议的问题，徐变的成因比较复杂，众说不一。水化水泥浆体受到持续应力时，根据施加应力的大小及持续时间的长短，C-S-H会在不同程度上失去大量的物理吸附水而出现徐变应变，此现象归之于水分迁移的结果。但除此原因外，并不表示没有其他因素能引起混凝土的徐变。还可能有以下几种原因。

1）当混凝土应力大于极限应力的30%～40%时，过渡区的界面微裂缝所起的作用而产生徐变。

2）当混凝土暴露于干燥环境条件下，干缩引起的过渡区附加的微裂缝也会引起徐变应变的增大，而干缩与徐变又往往是同时并存的。因此，收缩大的混凝土，在一般情况下，其徐变也大，但混凝土的收缩变形与徐变变形二者是独立现象，不可用叠加的原理。

3）集料的延迟弹性应变也是使混凝土产生徐变的另一原因。因为水泥浆体和集料黏合在一起，当荷载传递至集料时，作用于水泥浆体的应力逐渐减小，随着作用于集料上的荷载的增大，集料产生了延迟弹性交形，对混凝土的总徐变量产生了影响。

近几年来，又有了一些新的理论解释：

1）把徐变视为热激活过程的结果，把水视为徐变的必要条件，但不是全部的条件；

2）以应力作用下吸附水的扩散来解释，在应力作用下，吸附层厚度减小并减小了拆开压力，从而引起了混凝土的体积变形；

3）认为混凝土中的水分以层间水的形态存在，在荷载的作用下，水分逐渐重新分布，改变了原有的层间间距。因而导致了混凝土的徐变。

影响混凝土徐变的因素普遍认为既有混凝土材料本身所固有的，也有外部条件造成的。其主要原因分述如下。

1）水泥和水灰比　水泥的品种与标号等凡对混凝土强度有影响的，也影响混凝土的徐变。强度高的混凝土，其徐变值小，即混凝土的徐变与强度成反比。当水泥用量为一定值时，徐变随水灰比的增大而增大。至于水泥细度和水泥用量对混凝土徐变的影响。目前尚未取得一致的结论。

2）集料　混凝土中的集料对徐变所起的作用与收缩相类似，是起着限制或约束的作用，以减少水泥浆体的潜在变形。集料的弹性模量越高对徐变的约束影响就越大，集料的体积分数对徐变也有影响，当集料的体积分数由65%增加到75%时，徐变可减少10%。集料的空隙率也是影响混凝土徐变的因素，因为孔隙率高的集料，其弹性模量低。至于集料的粒径、级配和表面特征等，则对混凝土徐变几乎没有影响。

3）混凝土外加剂与掺合料　其影响作用与干缩相同，在此不赘述。

4）尺寸效应　混凝土试件的尺寸越大，由于增大了混凝土内部水分迁移的阻力，因此，其徐变较小。

5）应力状态　对混凝土施加的荷载在极限荷载的50%以下时，混凝土的徐变与应力呈线性关系。超过此值后，混凝土徐变增长速率高于应力的增长速率。

6）湿度　湿度对混凝土徐变似乎是必要条件，可以认为徐变是混凝土中可蒸发水的一个函数。从混凝土内部含水量的角度来分析，在较低的相对湿度下，总徐变量会减小。当不存在可蒸发水时，徐变可为零。在40%相对湿度下干燥时，水分从毛细孔中失去，能大限度地降低可蒸发水，从而减少徐变。当然混凝土徐变与含水量的关系还取决于水灰比。

在相对湿度低时，混凝土徐变显著增大。环境湿度 E 对混凝土徐变 K 的影响，在欧洲混凝土委员会出版的《国际混凝土结构与施工规则》中提出：在环境相对湿度为100%时，徐变系数 $K_0=1$，而环境相对湿度为80%时，K_0 可提高至2左右，而在环境相对湿度为45%时，K_0 值可达3。

7）温度　如果在荷载作用期间，混凝土处于较高温度下，其徐变值比室温条件下为高。在80℃以下时，徐变与温度呈线性变化而增大，80℃时的混凝土徐变大约是室温条件下的3倍。在进行徐变试验的加载过程中温度升高时，能观察到有一个附加的徐变应变，这部分徐变被称之为瞬息热徐变（transitional thermal creep）。

至于不同应力性质的混凝土徐变，由于混凝土的抗拉强度较低，因而拉伸徐变很难精确测量。在动荷载作用下，动力徐变比在相同应力下的静力徐变值为大，但难以分辨其中有多少徐变应变是由于动力疲劳而产生的。动力徐变应变决定了应力幅度、荷载频率和动荷载的作用持续时间。

混凝土徐变在工程上的意义，众所周知的是在预应力混凝土结构中带来预应力损失。徐变不仅被认为是一个取决于时间的应变，也同样能表示应力松弛。徐变对混凝土结构的影响，不仅表现在应变上，对挠度与应力分布也均有影响。对于素混凝土的强度一般无影响，但在持续荷载超过静力荷载的85%～90%的情况下，由于此时混凝土处于高应力下，徐变会使发生破坏的混凝土极限应变加速达到。

对于承受持续荷载的钢筋混凝土简支梁，徐变对极限强度的影响可忽略不计，但会使梁的挠度有颇大的增加，以致在有些情况下可能会提前达到设计所要求的临界状态。

在钢筋混凝土柱中，徐变可使荷载传递逐步由混凝土转移至钢筋，但一旦钢筋发生屈服，荷载的任何增加均由混凝土承担。因此，在破坏之前，钢筋和混凝土二者的强度都能得到充分的利用。但是，在偏心荷载作用下的钢筋混凝土柱，徐变会使纵向挠曲增大。

在大体积混凝土中，徐变也是使混凝土产生裂缝的一个主要原因。由于在水泥水化的初期，大体积混凝土中水化热温度较高，随后又逐渐冷却，而徐变在混凝土快速升温时，

可以松弛所产生的压应力，随后的降温，压应力会逐渐消失，进一步降温，由于徐变速率已随龄期而减小，当混凝土降至略高于浇灌混凝土的温度时，就会产生拉应力，从而导致混凝土裂缝的产生。

此外，徐变随时间的推移而不断增大变形，对结构的稳定性会带来影响，特别是在超静定结构中，徐变会引起不均匀沉陷以及由于收缩引起结构产生的倾角，会使大型设备的基础或支座倾斜，使机器也沿竖轴倾斜。在特高层建筑中的不均匀徐变，可以引起隔墙的位移或开裂，也会对梁板结构产生影响。

4.3 混凝土的耐久性

混凝土的耐久性主要指其抵抗物理和化学侵蚀（如冻融、高温、碳化、硫酸盐侵蚀等）的能力。这种能力主要取决于混凝土抵抗腐蚀性介质侵入的能力；也取决于硬化后体积稳定性，体积稳定性好，无裂缝发生，抵抗腐蚀性介质侵入的性能高；还取决于硬化水泥浆中毛细管孔隙率，以及有意无意引入的空气量。如侵蚀性介质侵入混凝土中，混凝土耐腐蚀性能将受水化产物的组分和分布的影响。因此，就耐久性而言，孔隙率、体积稳定性和材料本身抵抗化学侵蚀能力都很关键。

碱－骨料反应是耐久性问题的另一方面，是由于混凝土组成材料反应生成碱－硅凝胶，吸收外部水分，造成有害膨胀而使混凝土开裂。

高性能混凝土水灰比低，通过掺入不同品种、不同细度及不同掺量的混合材，取代混凝土中部分水泥后，会使混凝土的密实度高，体积稳定性好，强度也高，故耐久性好。这是高性能混凝土的特点。

4.3.1 抗渗性

混凝土的抗掺性是指混凝土在压力水的作用下抵抗渗透的能力。如抗渗性不好的混凝土，溶液性的物质能浸透混凝土，使混凝土的耐久性降低。例如，混凝土中的$Ca(OH)_2$不断地被析出，以及侵蚀性液体对混凝土水泥石组分的侵蚀，会使混凝土逐渐毁坏。

在钢筋混凝土中，水分与空气的渗透，会引起钢筋的锈蚀。钢筋的锈蚀导致其体积增大，造成混凝土保护层的开裂与剥落，使钢筋混凝土结构失去其耐久性。

渗透性对混凝土的抗冻性也有重要的影响。因为渗透性决定了混凝土可能为水的饱和程度。渗透性高的混凝土，其内部孔隙为水分充满，在水的冰冻压力作用下，混凝土内部结构会产生损伤与破坏。可以说，混凝土的抗渗性是其耐久性的第一道防线。

衡量混凝土的渗透性或抗渗性，常用渗透系数或抗渗标号来表示，渗透系数是在压力水头作用下每1小时经过1平方米面积所渗透的水量来表示，渗透系数k_p（cm/s）：

$$k_p=\frac{mD_m^2}{2TH} \qquad (10.3\text{-}35)$$

式中，k_p为渗透系数；m为混凝土孔隙率；T为恒压时间，h；D_m为深水高度，cm；H为压力水头，cm水柱。

(1) 混凝土的孔结构

混凝土的孔结构很大程度上取决于水泥石的孔结构，但是由于混凝土的孔结构比水泥石复杂得多，在某些情况下，混凝土的孔结构可能取决于其他因素，比如原材料的质量、施工工艺和环境介质等。实际工程混凝土的孔结构如表10.3-22所示。

表 10.3-22 混凝土的孔结构特性

序号	孔隙和缺陷类型		形成原因	典型尺寸	体积分数/%	开孔性
1	大孔洞、缺陷		由于浇注或振捣不密实	1～50 cm	0～5	开放的
2	气孔	自然	搅拌、浇注和振捣时不可避免	0.1～5 mm	1～3	大部分闭孔
		引入	掺入专用外加剂人工引入	5～25 μm	3～10	大部分闭孔
3	微孔、毛细孔		水分蒸发形成	1～50 μm	10～15	大部分开孔
4	水平裂隙		混凝土拌合物的内离析造成	0.1～1 mm	1～2	大部分开孔
5	内秘水孔隙		位于集料和钢筋的下部，由于水泥砂浆离析秘水造成	0.01～0.1 mm	0.1～1	大部分开孔
6	微裂	温度	温度梯度	1～20 mm	0～1	开放的
		收缩	湿度梯度	1～5 mm	0～0.1	开放的
7	凝胶孔		水化和化学收缩	300～30 000 μm	0.5～1.0	大部分闭孔

(2) 混凝土抗渗性的影响因素

1) 水灰比　水灰比越大，包围水泥颗粒的水层就越大，水在水泥石中形成相互连通的、无规则的毛细孔系统，使水泥石的孔隙率、界面过渡区的孔隙率增加，混凝土的抗渗性能变差。相同条件下，随水灰比的增大，毛细孔的半径明显增大。如表10.3-23所示。

表 10.3-23 水灰比和孔隙率的关系

序号	水灰比	积分孔隙率	
		cm^2/g	体积分数/%
1	0.25	0.105	19.5
2	0.3	0.100	18.9
3	0.35	0.145	24.8
4	0.5	0.219	23.0

2）集料　混凝土与水泥石结构的区别在于混凝土中还有集料的存在。集料对混凝土的孔结构有一定的影响，如果利用的骨料渗透性低于水泥石，在一定的压力水作用下，水分渗透过水泥石，但渗流到了界面处，必定沿着界面绕过骨料颗粒，而使渗透的通路加长，也就是说，由于骨料的存在，混凝土的渗透性比砂浆低。普通混凝土，由于界面上$Ca(OH)_2$的富集与结晶的定向排列，界面结构疏松强度低，如果混凝土拌合物产生泌水，则骨料界面上还有水膜层，硬化后则产生原生裂缝，造成渗透通路，在普通混凝土中，其渗透性一定高于同水灰比的水泥石的渗透性。在高性能混凝土中，由于水灰比低，且以一部分矿物质掺合料代替相应的水泥，泌水离析现象得到了相应的解决，$Ca(OH)_2$在界面上的富集与结晶定向排列得到了解决，界面的黏结强度比普通混凝土高，抗渗性也相应提高，这是高性能混凝土耐久性提高的重要原因。

集料的品种对混凝土的渗透性也有影响，普通混凝土一般采用密实的天然岩石作集料，但随着骨料的品种和质量不同，混凝土的孔隙率变化很大，其中采用花岗岩作为集料的混凝土，其抗渗性最好。轻集料混凝土则采用多孔的天然和人造轻集料，因此轻集料混凝土的孔隙率大，渗透性能好。

3）水泥细度与品种　水泥细度和颗粒组成会对水泥石的孔结构产生很大影响，使用粗颗粒含量多的水泥，水化产生凝胶孔和大毛细孔，具有较高的渗透性。采用细颗粒含量多的水泥，生成凝胶孔和微毛细孔结构，提高了水泥石的抗渗性。

膨胀水泥和自应力水泥具有最小的渗透性，矾土水泥、普通硅酸盐水泥次之，在混凝土中若掺入优质的活性掺合料可以提高混凝土的抗渗性。

4）其他因素　混凝土的施工质量对混凝土的孔结构和孔隙率也有很大影响。如振捣不够密实，可能造成混凝土的内部缺陷，降低其抗渗性。

养护条件也很重要，采用水中养护和潮湿养护的混凝土，水泥石中的孔隙率低，抗渗性能好，且随着龄期的增加，孔隙率下降，抗渗性进一步提高。混凝土采用加热养护时养护制度对孔结构的影响很大，升温和降温速率太快、恒温温度太高等因素，会导致混凝土渗透性增加。

5）设计高抗渗性混凝土的主要措施

① 选择渗透性小的集料；

② 减小水灰比，提高强度；

③ 在保证相同强度的条件下，掺加适量混合材：硅灰、矿渣、优质粉煤灰等；

④ 适量引入细空气泡；

⑤ 加强养护，避免在施工期干湿交替，掺加某些防水剂也有助于抗渗性的提高。

4.3.2 混凝土的抗冻性

混凝土中的冻害，是由于混凝土细孔中的水分受到冻结，伴随着这种相变，产生膨胀压力；剩余的水分流到附近的孔隙和毛细管中，在水运动的过程中，产生膨胀压力及液体压力，使混凝土被破坏。这种现象称之为混凝土的冻害。冻害的基本机理除了混凝土的内部膨胀劣化之外，表面层剥落与开裂等现象均会发生。

膨胀劣化是混凝土冻害的基本机理，是一般结构物均能见到的一种冻害现象。劣化基本原因是由于混凝土中水分冻结，水泥石的组织发生膨胀，初期时观察到裂纹发生，继续进行冻融时，混凝土的组织产生崩裂。混凝土由于冻融而产生的裂纹是龟甲状的。当混凝土内部膨胀超过极限值时，部分混凝土产生崩裂。对于这种冻害，掺入适量的引气剂是相当有效的。

表层剥离是由于混凝土表面受水分潮湿，潮湿部分由于膨胀劣化，出现表层剥落。在这种情况下，仅掺入引气剂是对付不了的，最重要的是降低水灰比和充分养护，使混凝土的结构致密。混凝土由于冻害表层剥离有如下几种情况：

1）水灰比大的混凝土受冻融作用时，常常产生表层剥落

2）海水等盐害与冻融复合作用时，发生表面剥落；

3）由于泌水，混凝土表层疏松，冻融时，表面剥落。

崩裂是由于使用了多孔质吸水率高的骨料，骨料中水分冻结膨胀，骨料表面砂浆剥离，这种现象称为崩裂。在这种情况下，即使掺入引气剂，也难以预防。

（1）冻害劣化机理

除了由于崩裂之外，混凝土的冻害破坏，基本上都是由于冻融作用使硬化水泥石的组织结构发生膨胀而造成的。发生冻害的混凝土，在冻结时发生异常的膨胀，解冻后，有一部分膨胀仍残留下来。受冻温度越低，膨胀值越大。残留膨胀值是冻害劣化的指标，动弹性模量降低，抗拉强度降低，如图10.3-20和图10.3-21所示。现在有两种假说来说明冻融破坏的机制，即静水压力假说和渗透压力假说。

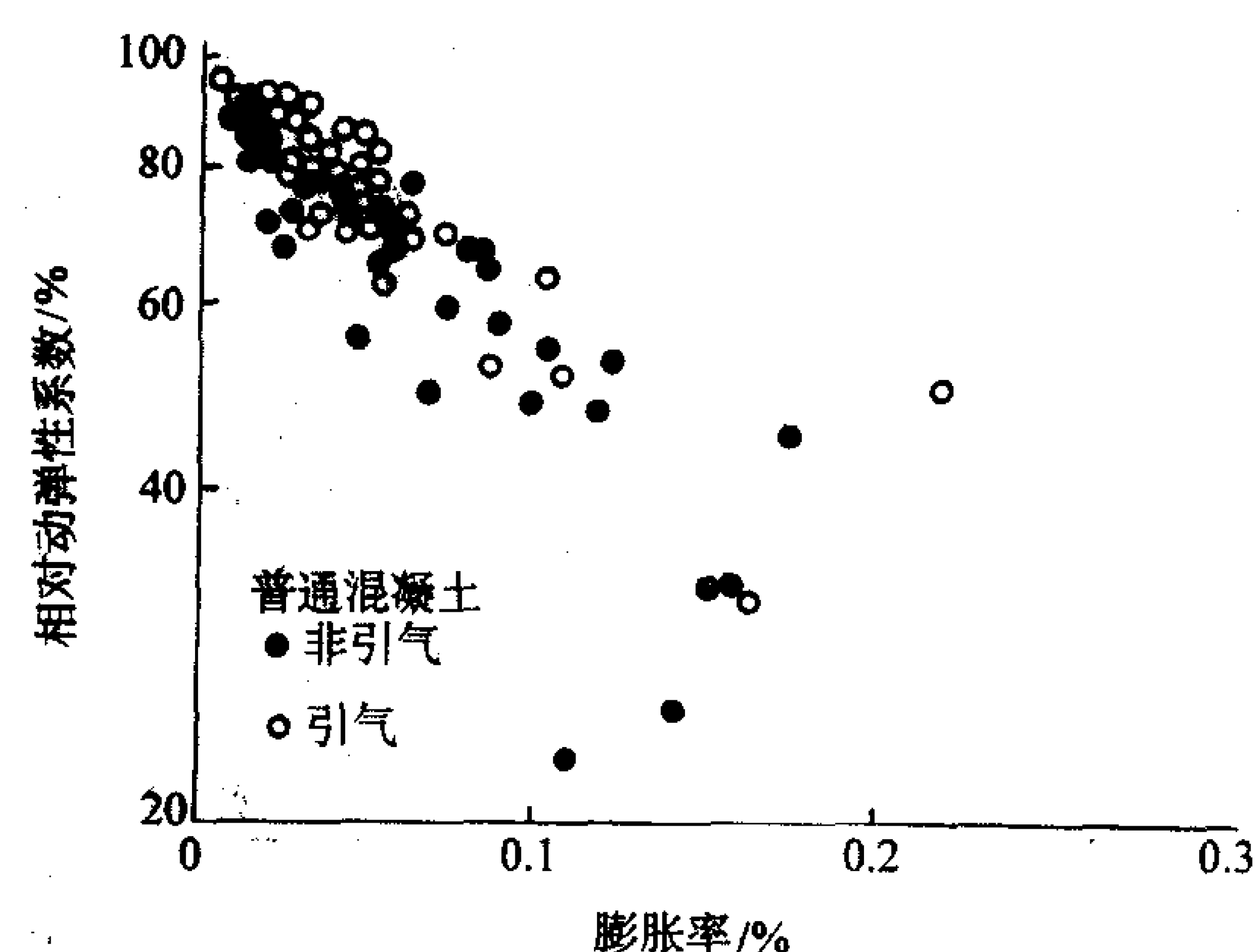


图10.3-20　由于冻害膨胀与相对动弹模量降低的关系

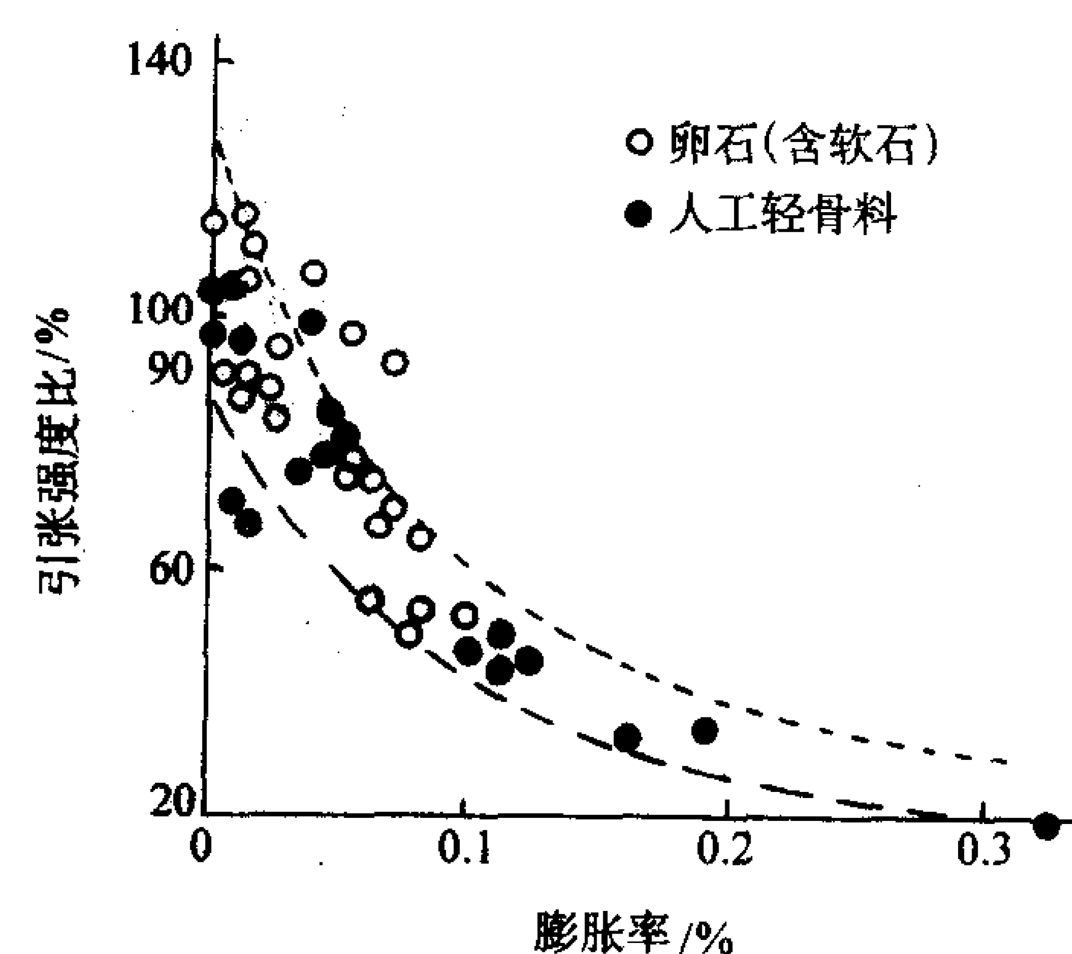


图10.3-21　由于冻害膨胀与抗拉强度下降的关系

Powers的静水压力理论认为冻结害是由于混凝土孔缝中水的结冰，生成压力使水移动，水在冻结过程中产生液体压力。T.C. Powers的理论能说明以下几点。

1）冻结是从温度低的表面开始，表层毛细管中的水分先冻结。

2）伴随着水分冻结而发生膨胀，挤压未冻结的水分，向未受冻的混凝土内部移动。

3）向内部流动的水，通过微隙孔的过程中发生黏性阻力，形成水的压力梯度；这种水的移动如超过混凝土的抗拉

强度，就产生混凝土的劣化。

当混凝土的组织越致密，透水性越低、冻结速度越快、冻结量越多时，移动水的压力就越大。这个机理说明了由于引气，缓和了水的压力，有效地防止了冻害。

除了水结冰引起的压力之外，当毛细孔的水结冰的时候，凝胶孔的水处于过冷的状态，过冷水的蒸汽压比同温下的蒸汽压高，将发生凝胶孔的水向毛细孔中冰的界面渗透，产生渗透压力，直至达到平衡。此外混凝土中的水含有各种盐（环境中的盐、水泥水化产生的可溶盐、外加剂带入的盐），冻融区水结冰后，未冻溶液中盐的浓度增大，与众位液相中盐浓度的差别也产生一个渗透压。

（2）影响混凝土抗冻性的因素分析

混凝土受冻融破坏的程度决定于下面一些因素：冻结温度和速度、可冻水的含量、水饱和的程度、材料的渗透性（冰水迁移的难易程度）、冰水混合物流入卸压空气泡的距离（以气泡平均间距表示）以及抵抗破坏的能力（强度）等。这些因素中有些因素是环境决定的，如环境温度、降温速率、与暴露环境水的接触和水的渗透情况等，有的是材料自身的因素，如冻结水的含量（决定于水灰比）、材料的渗透性、气泡平均间距和材料强度等。从材料设计的角度，必须对影响抗冻性的材料本身的诸因素进行分析，并分清影响的主次，以此作为设计抗冻混凝土的依据。下面讨论的材料因素有集料、水泥品种、强度、水灰比、气泡间距、含气量等。

1）集料　岩石的孔隙率较小，为0～5%，又有足够高的强度承受冻结的破坏力；同时集料被硬化水泥浆体包围，水分首先为水泥浆体饱和。所以混凝土受冻融的薄弱环节应该是硬化浆体，集料对抗冻性的影响相对来说是次要因素。但确实也存在由集料引起的冻融破坏的实例。如用已被水饱和的集料拌制混凝土，由于周围硬化浆体的渗透性较低，集料的水分不易排出，被浆体包围的集料成为一个封闭容器，如集料的饱水程度超过91.7%，冻结时会使集料本身和周围浆体破坏。因此拌制要求高抗冻的混凝土时，集料应预先部分干燥，不用含水量高的集料。

用同样岩石作集料，集料的尺寸对抗冻性也有影响。集料颗粒大的容易破坏，这是因为如一旦集料吸水饱和，颗粒大的集料孔隙中的水分不易排出。有资料表明，用12～25 mm的燧石作粗集料，冻融180次，动弹模量降低50%，而用5～12 mm的燧石，则需440次。

在机场跑道和道路路面，混凝土中的硬化砂浆首先被磨耗，集料直接暴露在环境中，受冻融后可能产生起源于集料破坏的裂纹。这种裂纹平行于板的周边和在棱边处，裂纹像大写的D字形，俗称D裂纹，这种D裂纹发展较慢，可能在10年后才发现。我国目前对机场和通路混凝土的冻融破坏还未引起足够重视。

在引气混凝土中集料对抗冻性的影响相对小于非引气混凝土。这是因为如果集料孔隙被水饱和并冻结，冰水容易向硬化浆体中的气泡排出。

轻集料混凝土的抗冻性则与集料的性质有很大关系，集料可能成为冻融破坏的薄弱环节。集料的影响须做专门的试验研究。这并不意味轻集料混凝土的抗冻性一定是差的，轻集料混凝土也能配制成高抗冻性混凝土。

2）水泥品种　国外许多试验表明，水泥的化学组成、细度和品种对混凝土的抗冻融破坏无显著影响，除非混凝土早期受冻。早期水泥品种、组成影响水化程度，从而影响可冻结水的量和早期强度。因此冬期施工混凝土应该用早强型的硅酸盐水泥。

由于我国生产的水泥大部分都掺有混合材料，且掺量较大，在制备混凝土时有时又掺加混合材料如粉煤灰，所以结合我国的特点，混合材料对混凝土抗冻性的影响不能不引起我们的重视。徐希昌研究了外掺粉煤灰对混凝土抗冻性的影响，结论是掺加粉煤灰的混凝土抗冻性比等强度的空白混凝土差一些，特别是不引气的混凝土。这可能是由于掺粉煤灰的水泥浆体渗透性小、冻结静水压力大的缘故。为了达到与不掺粉煤灰混凝土相同的抗冻性，粉煤灰混凝土的引气量相应地比不掺的混凝土稍大（譬如说大于1%）。另外由于粉煤灰表面吸附引气剂的性能强，为达到相同引气量而需的引气剂掺量增大。也有资料表明，用磨细石灰岩粉作为混合材料的水泥、混凝土的抗冻性也比较差。

3）强度　一般认为，混凝土强度越高，则抵抗环境破坏的能力越强，因而耐久性也越高。但是在受冻融破坏情况下，强度与耐久性并不一定成正比的关系，例如低强度（譬如说20 MPa）的引气混凝土可能比高强度（譬如说40 MPa）的非引气混凝土抗冻性高很多。强度是抵抗破坏的能力，当然是抗冻性的有利因素。在相同含气量或者相同平均气泡间距的情况下，强度越高，抗冻性也越高。但是另一方面混凝土的气泡结构对混凝土抗冻性的影响远远大于强度的影响，强度就不是主要因素了。有人认为强度高的混凝土抗冻性就一定好，这个观点是不全面的。

4）水灰比　水灰比通过两个途径影响抗冻性，水灰比影响可冻结水的含量，同时水灰比又决定了强度，这两者都影响抗冻性。在含气量一定时，水灰比对抗冻性的影响规律如图10.3-22所示。由此可见，水灰比是影响混凝土抗冻性的主要因素之一。因此对有冻融破坏可能的混凝土，应该对其允许最大的水灰比按暴露环境的严酷程度作出规定。一般与水接触或在水中并受冰冻的混凝土水灰比不能大于0.60，受较严重冻融的不大于0.55，在海水中受冻的不应大于0.50。

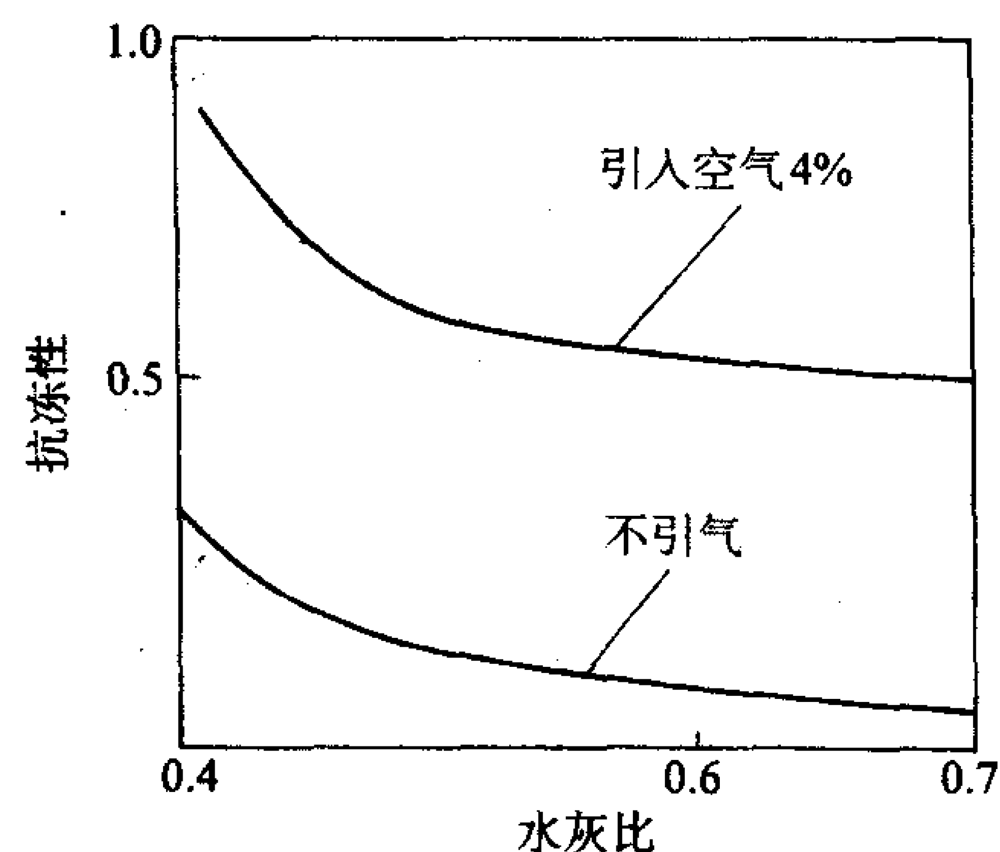


图10.3-22　水灰比对抗冻性的影响

水灰比小于0.25，水化完全的混凝土，即使不引气，水化结合水和凝胶孔不冻水外，可冻结水量很少了。

5）气泡间距　平均气泡间距是影响抗冻性的最主要因素。一般认为对高抗冻性混凝土，平均气泡间距应小于0.25 mm，因为大于0.25～0.30 mm，抗冻性急剧下降。陈联荣的研究结果认为，混凝土抗冻性是平均气泡间距和水灰比两个参数的函数，也就是说：平均气泡间距和水灰比是决定混凝土抗冻性的最主要因素。这个说法看来更为科学和合理。两者对抗冻性影响的大致规律如图10.3-23所示。

平均气泡间距是由含气量和平均气泡半径计算而得的，而硬化混凝土的含气量和平均气泡半径测量较麻烦和费时。在实际工程中混凝土设计时，除了重大工程一般不会去测量硬化混凝土的含气量和平均气泡半径，而拌合料的含气量是

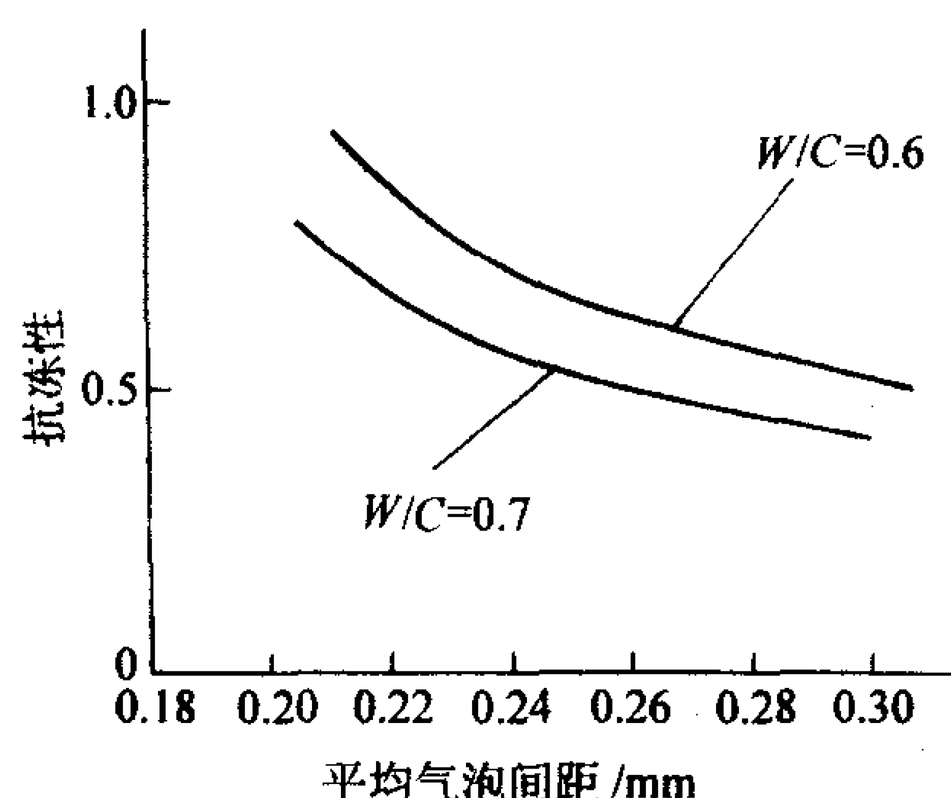


图 10.3-23　抗冻性与平均间距和水灰比的关系

很容易测试的。拌合料的含气量稍大于硬化混凝土的含气量。

拌合料的含气量是搅拌施工过程中夹杂进去的大气泡和引气剂引入的小气泡之和。前者约为 1%，其孔径大，所以对抗冻性的贡献不大。增加搅拌时间和振捣密实能减少其数量。引气剂引入的空气泡的孔径大小决定于引气剂的质量。

水工部门的研究表明，在混凝土中掺加硅灰能明显改善气泡结构；气泡平均半径减小，平均气泡间距也就相应减少。他们的资料显示：不加硅灰的平均气泡间距为 0.36 mm，抗冻标号为 100 次，加入 10% 硅灰后，平均气泡间距减为 0.28 mm，抗冻标号提高到 300 次以上。

根据环境严酷程度、混凝土水泥用量和水灰比，有抗冻要求的混凝土含气量应控制在 3% ~ 6%。

6）设计高抗冻性混凝土的要点

①合理地选择集料。选用密实度大一些的集料，不要用疏松风化大集料。集料粒径小些为好。

②尽量用普通硅酸盐水泥，如掺粉煤灰等混合材料，要适当增大含气量和引气剂剂量。

③在选定原材料后最关键的控制参数是含气量和水灰比。根据环境条件，水灰比不应超过允许的最大值。

④水灰比确定后，根据抗冻性要求，确定要求的含气量（3% ~ 6%）。根据含气量确定引气剂掺量。为得到相同含气量，引气剂掺量因引气剂不同品种而不同。

⑤因引入气泡造成混凝土强度有所降低，须调整混凝土配比（水灰比），以弥补强度损失。

（3）抗冻性试验

目前各国的混凝土抗冻性试验方法都是以美国 ASTM 方法为基础的，我国亦然。ASTM 方法有两种，都用快速冻结，一种是饱水混凝土在水中冻结和融化，适用于自动化的冻融试验设备，另一种是在冷冻室的空气中冻结，然后移到室内的水池中融化。水中冻结比空气中冻结的受冻害程度更严酷。

经过若干次冻融循环后，评价抗冻性的方法有以下几种：测定动弹性模量的变化、抗弯或抗压强度的变化、体积变化和重量损失。混凝土受冻融膨胀，内部出现裂纹，从而强度降低，抗压强度的损失相对抗弯强度是不明显的，或者说抗压强度损失对内部裂纹是不敏感指标，抗弯强度较敏感。动弹模量是非破损测试方法，能更敏感地反映内部结构的损伤。体积变化也较敏感，在经少数几次冻融循环后即能从膨胀值评价抗冻性。重量损失反映了混凝土表面的损伤程度，但不能反映内部损伤的情况。因此国际通用的评价指标是动弹模量的变化，以抗冻耐久性指数 DF 表示之。DF 是冻融循环 300 次后试件的动弹模量与初始动弹模量之比值。如循环次数不足 300 次，试件动弹模量已减小 40% 以上，则可以下式计算：

$$DF = \frac{E_n}{E_o} \times \frac{n}{300} \qquad (10.3\text{-}36)$$

式中，n、E_n 为终止试验的冻融循环次数和经 n 次循环后的动弹模量；E_o 为初始动弹模量。

现在的问题是很难确定混凝土在实际条件下破坏的情况或者混凝土的服务年限与耐久性指数之间的明确关系。一般只能认为 DF 值小于 0.4 时，混凝土抗冻性不好，不能用于与水直接接触和遭受冻融的部位；DF = 0.4 ~ 0. 6 之间属于尚可用，DF > 0.6 时则认为抗冻性好。

试验室的试验方法都是快速试验，与使用条件差别较大。实际使用条件是冬季冻结，在初冬和初春气温正负相间，混凝土经受冻融循环。而在正温季节，混凝土有一个脱水干燥的环境。在试验室的试验中，混凝土处于持续水饱和状态。再者，试验室的降温速率可达每小时 15℃，而实际气候情况一般降温速率不会超过 3 ~ 4℃/h，而冻结产生的静水压力与降温速率成正比。从这两点看，试验室条件比实际环境还要严酷得多。但另一方面，在气温正负交替季节，混凝土每天可能经受一次冻融循环，在严寒地区，每年可能遭受好几十次冻融交替。

冻融循环试验结果受试验室条件的影响颇大，如水冻还是气冻、冻前试件饱水程度、冻结温度、降温速率等。所以试验结果的离散性较大，重复性较差，这是可以理解的。但在同一试验条件下对不同混凝上作抗冻性比较还是可靠可信的。

4.3.3　环境化学侵蚀对混凝土的破坏

如混凝土暴露在有化学物质的环境和介质中，有可能遭受化学侵蚀而破坏，如化工生产环境、化工废水、硫酸盐浓度较高的地下水、海水、生活污水和压力下流动的淡水等。化学侵蚀的类型可分为水泥浆体组分的浸出、酸性水和硫酸盐侵蚀。

（1）水泥浆体组分的浸出及其原因

混凝土是耐水的材料，在一般河水、湖水、地下水中钙、镁含量较高，水泥浆体中的钙化合物不会溶出，因此不存在化学侵蚀问题；但如受到纯水及由雨水或冰雪融化的含钙少的软水浸析时，水泥水化生成的 $Ca(OH)_2$ 首先溶于水中，因为水化生成物中 $Ca(OH)_2$ 的溶解度最高（20℃时约为 1.2 gCaO/L）。当水中 $Ca(OH)_2$ 浓度很快达到饱和，溶出作用就停止。只有在压力流动水中，且混凝土密实性较差，渗透压较大时，流动水不断将 $Ca(OH)_2$ 溶出并流走。水泥浆体中的 $Ca(OH)_2$ 被溶出，在混凝土中形成空隙，混凝土强度不断降低。水泥水化生成的水化硅酸钙、铝酸盐都需在一定浓度 CaO 的液相中才能稳定，在 $Ca(OH)_2$ 不断溶出后，其他水化生成物也会被水分解并溶出。

淡水溶出水泥水化生成物的破坏过程是很慢的，只要混凝土的密实性和抗渗性好，一般都可以避免这类侵蚀。

（2）酸的侵蚀

硬化水泥浆体本身是一种碱性材料，其孔隙中的液体 pH 值为 12.5 ~ 13.5，因此碱性介质一般不会对混凝土造成破坏；在酸性介质中则完全不同了，各种酸性溶液都能对混凝土造成一定程度的破坏。实践表明，环境水的 pH 值小于 6.5 即可能产生侵蚀。

酸性水在天然水中是不多见的。有机物严重分解的沼泽地的地下水中含 CO_2 浓度较高。燃料燃烧产生的废气中 SO_2 含量很高，造成城市空气的污染，以致某些大城市产生酸雨。酸性水主要来自肥料工业、食品工业等的工业废水。

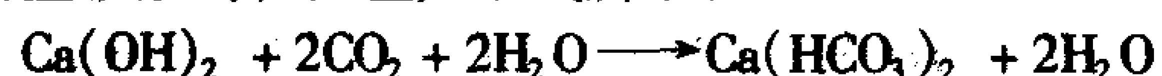
酸性水与混凝土中的 $CaOH_2$ 起置换反应生成可溶的钙盐，这些钙盐通过滤析被带走。肥料工业废水 NH_4Cl 与 $Ca(OH)_2$ 反应：



$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCl_2 + 2NH_3 \cdot H_2O$$

生成物 $CaCl_2$ 和 $NH_3 \cdot H_2O$ 都是可溶的，因此对混凝土的

侵蚀很厉害。含 CO_2 较高的水（碳酸）与$Ca(OH)_2$ 反应生成可溶的重碳酸钙，反应如下式所示：



$$Ca(OH)_2 + 2CO_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(HCO_3)_2 + 2H_2O$$

这个反应是可逆反应，当 CO_2 浓度超过平衡浓度，反应向右进行而侵蚀水泥浆体。CO_2 的平衡浓度取决于水的硬度。

酸性水对混凝土侵蚀程度按其 pH 值或 CO_2 浓度分级见表 10.3-24 所示。

表 10.3-24 酸性水的侵蚀程度

侵蚀程度	pH 值	CO_2 浓度/10^{-6}
轻微	5.5～6.5	15～30
严重	4.5～5.5	30～60
非常严重	<4.5	>60

混凝土的抗酸侵蚀性一般用快速试验。混凝土试件在浓度较高的酸性溶液中浸泡一定时间，测其强度降低值。缺乏快速试验与实际条件下侵蚀的相关数据，因为快速试验用的浓酸肯定最终会使水泥全部溶解，而在实际使用条件下情况就不同。所以迄今尚没有标准的试验方法。快速试验能对不同混凝土的抗酸性作相对比较。

在相同强度的条件下，掺矿渣和火山灰混合材料的水泥对混凝土的抗酸性是有利的，因为掺混合材料的水泥浆体中 $Ca(OH)_2$ 含量较少。但对抗酸性而言，混凝土的密实度（强度）比水泥品种的影响更大。

（3）硫酸盐侵蚀

硫酸盐溶液能与水泥水化生成物产生化学反应而使混凝土受到侵蚀，甚至破坏。土壤中含有硫酸镁及碱等，土壤中的地下水实际上是硫酸盐溶液，如其浓度高于一定值，可能对混凝土有侵蚀作用。硫酸盐侵蚀是一种比较常见的化学侵蚀形式。

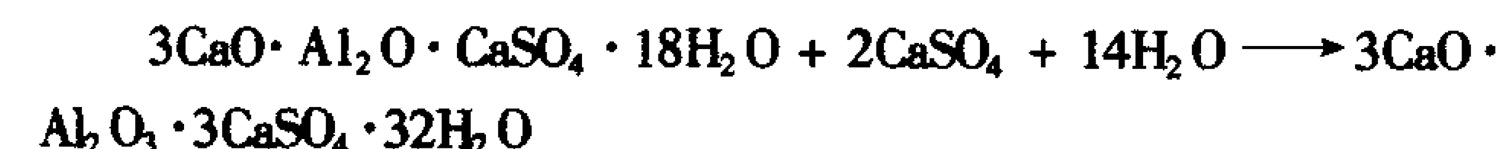
1）硫酸盐侵蚀的机制　溶液中的硫酸钾、硫酸钠、硫酸镁等化合物与水泥水化生成的$Ca(OH)_2$ 反应生成硫酸钙，如下式所示：



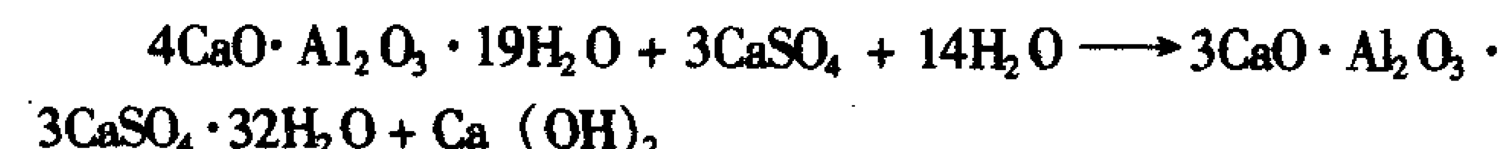
$$Ca(OH)_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O \longrightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2NaOH$$

在流动的水中，反应可不断进行。在不流动的水中，达到化学平衡，一部分 SO_3 以石膏析出。

硫酸钙与水泥熟料矿物 C_3A 水化生成的水化铝酸钙 C_4AH_{19} 和水化单硫铝酸钙 $3CaO \cdot Al_2O_3$，$18H_2O$ 都能反应生成水化三硫铝酸钙（又称钙矾石）：



$$3CaO \cdot Al_2O \cdot CaSO_4 \cdot 18H_2O + 2CaSO_4 + 14H_2O \longrightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$$



$$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 19H_2O + 3CaSO_4 + 14H_2O \longrightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O + Ca(OH)_2$$

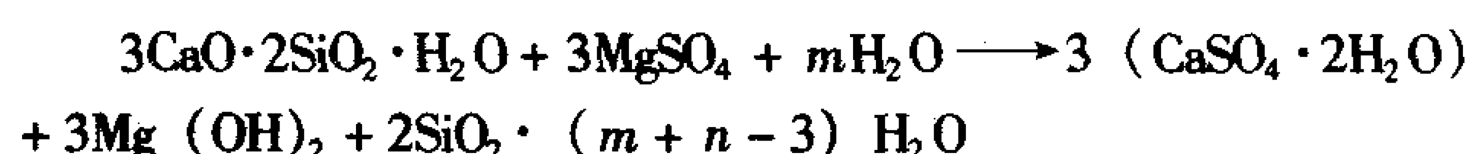
钙矾石的溶解度极低，沉淀结晶出来，钙矾石晶体长大造成的结晶压使混凝土膨胀而开裂。因此硫酸盐侵蚀的根源是硫酸盐溶液与水泥中 C_3A 矿物的水化生成物和 $CaSO_4$ 反应形成钙矾石的膨胀。

如水中镁的含量较大，则硫酸镁的侵蚀比硫酸钾、硫酸钠、硫酸钙更为严重。因为硫酸镁除了上述钙矾石膨胀外，还能与水泥中硅酸盐矿物水化生成的水化硅酸钙凝胶反应，使其分解。硫酸镁首先与$Ca(OH)_2$ 反应生成硫酸钙和氢氧化镁：



$$Ca(OH)_2 + MgSO_4 + 2H_2O \longrightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + Mg(OH)_2$$

氢氧化镁的溶液度很低，沉淀出来，因此这个反应可以不断地进行。由于反应消耗$Ca(OH)_2$ 使水化硅酸钙分解释放出$Ca(OH)_2$，供上述反应继续进行。



$$3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O + 3MgSO_4 + mH_2O \longrightarrow 3(CaSO_4 \cdot 2H_2O) + 3Mg(OH)_2 + 2SiO_2 \cdot (m+n-3)H_2O$$

由此可见，硫酸镁还能使水泥中硅酸盐矿物水化生成的 C-S-H 凝胶处于不稳定状态，分解出$Ca(OH)_2$，从而破坏了 C-S-H 的胶凝性。

2）工程上硫酸盐侵蚀的控制　在实际工程中如遇到地下水硫酸盐侵蚀问题时，首先应知道地下水的硫酸盐离子浓度（或土壤中硫酸盐含量）和金属离子的含量、地下水的流动情况以及结构工程的形式。

硫酸盐侵蚀的速率除硫酸盐浓度外，还与地下水流动情况有关。当混凝土结构的一面处于含硫酸盐的水的压力下，而另一面可以蒸发失水，受硫酸盐侵蚀的速率远较混凝土结构各面都浸于含硫酸盐水中的侵蚀速率为大。因此，地下室混凝土墙、挡土墙、涵洞等比基础更易受侵蚀。

提高混凝土密实度，降低其渗透性是提高抗硫酸盐性能的有效措施。因此在有硫酸盐侵蚀的条件下，应适当提高混凝土结构的厚度，适当增加水泥用量和降低水灰比，并保证振捣密实和良好的养护。

正确选择水泥品种是工程上控制硫酸盐侵蚀的重要技术措施。从破坏机制我们可见，水泥中的 C_3A 和水化生成的$Ca(OH)_2$ 是受硫酸盐侵蚀的根源。因此应该选用熟料中 C_3A 含量低的水泥，一般 C_3A 含量低于 7%的水泥具有较好的抗硫酸盐性能。抗硫酸盐水泥的 C_3A 含量较低。相对于 C_3A 来说，C_4AF 受硫酸盐侵蚀较小。

在水泥中或在混凝土拌合料中掺加粉煤灰、矿渣等混合材料都有利于提高抗硫酸盐侵蚀性。由于这些混合材料都能与水泥水化生成的$Ca(OH)_2$ 反应生成 C-S-H 凝胶，因而减少水化物中的$Ca(OH)_2$ 含量，掺加粉煤灰的效果优于矿渣。但应注意，这个反应进行较缓慢，后期反应量才较多，因此应采取一定技术措施，使混凝土在足够的龄期后再受到硫酸盐的侵蚀。且要特别注意混凝土有更长的养护时间。

在比较严重的侵蚀条件下，可采用抗硫酸盐水泥和掺混合材料双重措施。

4.3.4 碱－集料反应

碱（$Na_2O + K_2O$）与混凝土的集料间产生的引起膨胀的反应统称为碱－集料反应（AAR）。碱－集料反应有三种类型：①碱－氧化硅反应；②碱－碳酸盐反应；③碱－硅酸盐。反应③是最新提出的，研究还不够充分，还未得到普遍公认，本节讨论前两者。

（1）产生碱－集料反应破坏的条件

产生因 AAR 引起的混凝土结构的破坏和开裂的三个必要条件：①混凝土中含碱（$Na_2O + K_2O$）量超标；②集料是碱活性的；③混凝土暴露在水中或在潮湿环境中。前两个条件由混凝土自身的组成材料——水泥、外加剂、混合材及集料决定，第三个是外部条件。AAR 的预防和控制也需从这三方面去考虑。这三个条件中缺少任何一个，AAR 破坏的概率就大为减小。

1）混凝土中的碱　混凝土中碱的来源是水泥和外加剂。水泥中的碱主要由生产水泥的原料黏土和燃料煤引入。它们以硫酸盐和与水泥矿物的固溶体的形式存在。我国北方地区黏土中钾钠含量较高，所以北方水泥厂生产的水泥中含碱量一般较南方水泥厂高。新型干法水泥生产工艺中富碱的烟气在流程中重复循环，水泥厂为了节能一般又不愿意采取放风措施排放出去，所以新型干法烧成的水泥中含碱量较湿法烧成和立窑烧成的水泥高。水泥中钾钠含量折合成 Na_2O（$Na_2O + 0.66K_2O$，注：0.66 是 Na_2O 与 K_2O 分子量之比）小于 0.6%称为低碱水泥。国际公认，用低碱水泥一般不会发生 AAR 破坏。水泥中含碱量折合成 Na_2O 含量一般在 0.6%

~1.0%，但我国的水泥也有超过1.0%的。

外加剂的使用是现代混凝土技术发展的一个重要动力，但同时带来某些外加剂引入碱的问题。最常用的萘系高效减水剂中含 Na_2SO_4 量可达10%左右，如掺量为水泥用量的1%，则萘系外加刘引入的 Na_2SO_4 约为水泥的0.1%，折合 Na_2O 约为0.045%。如果说高效减水剂引入的 Na_2O 量还不算太大，掺加 Na_2SO_4 早强剂引入的碱量就不容忽视了，如掺量以水泥用量的2%计，则引入的 Na_2O 约为水泥用量的0.9%，即等于甚至大于水泥自身的含碱量。因此，在有碱－集料反应潜在危险的工程中，即暴露在水中或潮湿环境下，并用碱活性集料时，不应使用 Na_2SO_4、$NaNO_2$ 等钠盐外加剂。

混凝土中含碱量又与水泥用量有关，过去混凝土设计标号大多数是20~30 MPa级，水泥用量在300 kg/m³ 左右。现在高强度混凝土用得较多，水泥用量高达400 kg/m³ 以上。因此从碱－集料反应角度，控制混凝土中总的含碱量比控制水泥中含碱量更为科学。混凝土中的含碱量包括水泥、混合材和外加剂引入的碱。含碱量控制在多少可认为是安全的，还有不同看法，英国和德国的研究成果表明如混凝土中含碱量低于3.0 kg/m³，一般不会造成危害。

2）集料　碱－氧化硅反应是碱与微晶或无定形的氧化硅之间的反应。石英是结晶良好的有序排列的硅氧四面体，因此是惰性的，不易起反应，不会引起严重的AAR。活性氧化硅由随机排列的、不规则分子间距的四面体网络所组成，易于与碱反应。含活性氧化硅的矿物有蛋白石、黑硅石、燧石、鳞石英、方石英、玉髓、火山玻璃及微晶或变形的石英等。含这类矿物的岩石分布很广，有沉积岩、火成岩和变质岩。集料中含5%活性氧化硅足以产生严重的膨胀开裂。

一般碳酸盐集料是无害的，$CaCO_3$ 晶体与碱不起反应。碱－碳酸盐反应是碱与白云质石灰岩（$MgCO_3 \cdot CaCO_3$）间的反应。含介稳态白云岩的黏土、白云质石灰岩、石灰质白云岩以及有隐晶的石灰岩易与碱反应。

3）环境　碱－集料反应必须在有水的条件下才能进行。在相对湿度小的干燥环境中，混凝土的平衡含水量较小，即使含碱量大和采用碱活性集料，AAR进行很缓慢，不易产生破坏性膨胀开裂，长期与水接触的和在潮湿环境中的混凝土则要注意防止AAR破坏，如水工结构物、地下结构物、给水排水结构、道路、桥梁、轨枕等等。目前我国水工结构的AAR问题及其防止已得到重视，其他潮湿条件下的混凝土结构还未引起足够的重视。

（2）碱－集料反应的膨胀机制

1）碱－氧化硅反应　Diamond总结了碱－氧化硅反应的机制，提出了反应的4个阶段：①氧化硅结构被碱溶液解聚并溶解；②形成碱金属硅酸盐凝胶；③凝胶吸水肿胀；④进一步反应形成液态溶胶。

混凝土中孔溶液的碱度（pH值）对二氧化硅的溶解度和溶解速率影响很大。孔中的氢氧化钠（钾）与被解聚的二氧化硅就地反应生成硅酸钠（钾）凝胶：



$$2NaOH + nSiO_2 \rightarrow Na_2O \cdot nSiO_2 \cdot H_2O$$

上述反应可能在集料颗粒的表面进行，也可能贯穿颗粒，决定于集料的缺陷。硅酸钠（钾）凝胶能吸收相当多的水分，并伴有体积膨胀。这个膨胀有可能引起集料颗粒的崩坏和周围水泥浆的开裂。这个机制认为膨胀是由于胶体吸水引起的，即所谓肿胀理论。

Hansen提出另外一种渗透压理论。渗透压理论认为碱与氧化硅生成硅酸钠（钾）引起膨胀破坏是由于渗透压的作用。在这个理论中，碱活性集料颗粒周围的水泥水化生成物起半渗透膜作用，它允许氢氧化钠和氢氧化钾及水扩散至集料，而阻止碱－氧化硅生成的硅酸离子向外扩散，因而产生渗透压，当渗透压足够大时引起破坏。

从热力学的角度，系统中胶体吸附的水与孔溶液中的水自由能的差别，或者说两种水蒸汽压的差别是推动水向颗粒流动的动力，也是造成膨胀破坏的根源。

用含蛋白石的砂配制的砂浆棱柱体的膨胀典型地显示碱－氧化硅反应，见图10.3-24。

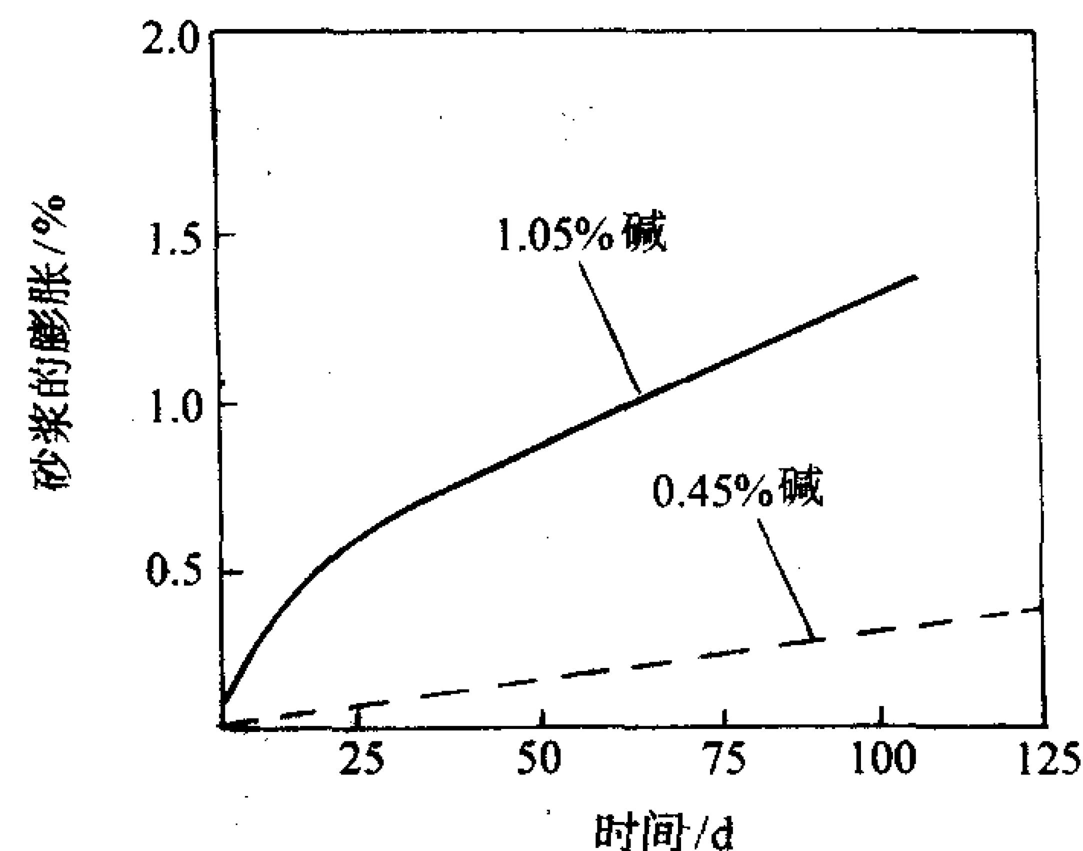


图10.3-24　含蛋白砂制备的砂浆膨胀

高碱水泥拌制的砂浆膨胀明显地大于低碱水泥。但碱含量增加到一定量，砂浆及混凝土的膨胀可能不再增大。这可能是由于过量碱反应生成的胶体转变为溶胶，溶胶渗入水泥浆体的孔隙中，引起的膨胀较小。

碱－集料反应膨胀与温度有关，在温度低于38℃时，温度越高，膨胀越大，因而在炎热地区碱－集料反应比寒冷地区严重，但并不能由此推断寒冷地区没有碱－集料反应破坏的问题。碱－氧化硅反应膨胀还与集料中碱活性 SiO_2 含量有关（图10.3-25），也就是说，对活性集料有一个"最不利"的活性 SiO_2 含量，而这个最不利的活性 SiO_2 又与岩种、矿物有关，也与混凝土中含碱量有关。对蛋白石，引起最大膨胀的活性 SiO_2 含量为3%~5%，对活性差的矿物，可能为10%~20%。为什么活性 SiO_2 含量增加，膨胀值不再增大，甚至还减小呢？可以这样来理解：当活性 SiO_2 含量很高时，分配到每个反应点的碱量相应就少了，因此反应生成物是高钙低盐的硅酸盐凝胶，这种凝胶吸水膨胀值小于高碱低钙的硅酸凝凝胶，甚至不膨胀。

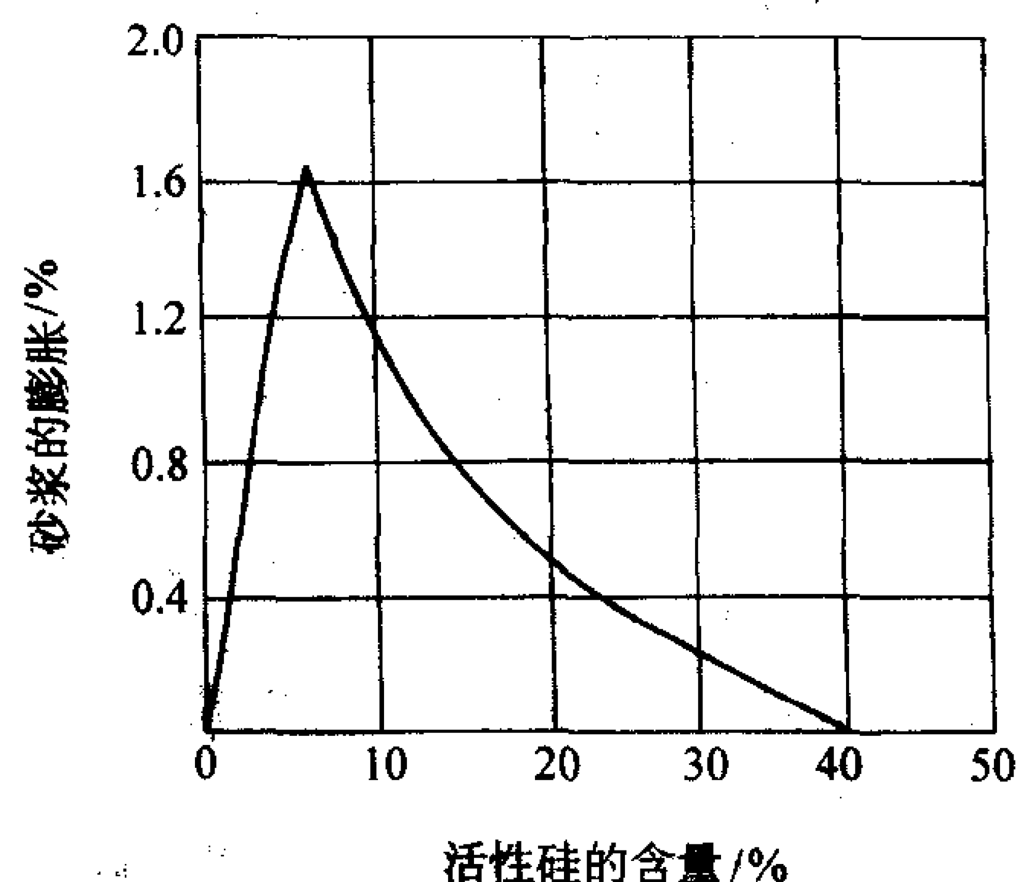


图10.3-25　碱－氧化硅反应与集料中 SiO_2 含量的关系

2）碱－碳酸盐反应　并不是所有碳酸盐岩石都能与碱起破坏性的反应，一般的石灰岩和白云岩是无害的，20世纪50年代，先后在加拿大、美国发现碱与某些碳酸盐岩石的集料反应导致混凝土破坏。这些集料是泥质白云石质石灰岩，其黏土含量在5%~20%。碱－碳酸盐反应的机制与碱－氧化硅反应完全不同。Gillott认为碱与白云石作用，起

下列反白云石化反应：



$$CaCO_3 \cdot MgCO_3 + 2NaOH \longrightarrow Mg(OH)_2 + CaCO_3 + Na_2CO_3$$

Hadley提出，这个反应生成物能与水泥水化生成的Ca（OH）₂继续反应生成NaOH，这样NaOH还能继续与白云石进行反白云石化反应，因此在反应过程中不消耗碱。



$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NaOH + CaCO_3$$

反白云石化反应本身并不能说明膨胀，因为反应生成物的体积小于反应物的体积，所以反应本身并不引起膨胀。只有含黏土的白云石才可能引起膨胀，因为白云石晶体中包裹着黏土，白云石晶体被碱的反应破坏后，基体中的黏土暴露出来，能够吸水，众所周知黏土吸水体积膨胀。根据Gillott的机制，碱－碳酸盐反应产生的膨胀本质是黏土的吸水膨胀，而化学反应仅提供了黏土吸水的条件。

刘岭、韩苏芬等提出了碱－碳酸盐反应的膨胀的结晶压机理与Gillott不同。他们认为活性碳酸盐岩石的显微结构特征是白云石菱形晶体彼此孤立地分布在黏土和微晶方解石所构成的基质中，黏土呈网络状分布，这个网络状黏土构成了Na^+（K^+）、OH^-和水分子进入内部的通道。NaOH与白云石晶体反应。离子进入紧密的受限制的空间，反白云石化反应引起晶体重排列产生的结晶压引起膨胀。他们认为反白云石化反应的自由能变化小于0，这是该反应的热力学推动力，在他们的机制中，膨胀的本质是反白云石化反应，而黏土的存在提供了离子和水进入岩石的通道。

由于在碱－碳酸盐反应中，碱被还原而循环使用，即使用低碱水泥也不能避免膨胀。所幸碱活性碳酸盐岩石分布不广。

（3）碱－集料反应的工程诊断和预防措施

1）碱－集料反应的工程诊断　碱－集料反应的膨胀破坏起源于混凝土内部的裂纹，发展到表面，呈地图形和花纹形裂纹。当配筋约束力强时，也可能出现顺筋裂纹。裂纹中有白色分泌物或表面有白点（$Na_2OH \cdot SiO_2$），裂纹开裂时间迟至10～20年，也可能早到1年。细集料反应快，粗集料慢。

常见的干缩、冻融开裂则是由表及里，冻融破坏表现为表面一层层剥落，而内部混凝土还是好的。

碱－集料反应常与其他因素的破坏作用如冻融、盐蚀相互促进，加速了结构的破坏，因其他环境因素的破坏作用也使混凝土开裂，水分由裂纹进入混凝土内部，加速碱－集料反应。

混凝土及其制品在施工和生产过程中产生的微裂纹也促进碱－集料反应。如经高温蒸汽养护的混凝土制品和构件在出厂时已有肉眼可见或不可见的裂纹。常用的高于70～80℃蒸汽养护的预应力混凝土轨枕经使用若干年后出现明显的裂纹和破坏，其主要原因是碱－集料反应还是生产工艺上的问题或两者都是，在国内外都有争议。

正由于各种破坏因素与碱－集料反应常共同起作用而又互相促进，判断引起破坏的主因或导因常常不容易下结论，必须经过试验研究和科学论证。只有正确诊断，分清主导因素，才能解决工程问题。

新疆某热电站冷却塔的混凝土，经200～250次冻融试验未见裂纹，同样的试件在养护3个月后再做冻融试验，94次循环即出现裂纹，140次扩大为地图状裂纹。所用砾石经鉴定为微晶石英和玉髓。据此，南京化工学院判定该混凝土破坏的主因明显为碱-集料反应。

2）碱－集料反应的预防措施　在潮湿环境下使用的重要混凝土结构工程以及结构的地下部位，在设计时就应考虑碱－集料反应的预防措施。首先要检验所用集料的碱活性，但砂石用量很大，必须就地就近供应。其次尽量选用低碱水泥，但我国北方水泥厂生产的水泥一般含碱量都较高。除此以外，可供考虑的其他措施如下。

① 选用掺加混合材料的水泥，如矿物硅酸盐水泥。

② 在拌制混凝土时掺加质量较好的粉煤灰或其他混合材料，这是比较现实的，效果也较好。掺粉煤灰能较大幅度降低碱－氧化硅反应膨胀值。其原因是粉煤灰本身含大量活性SiO_2，其颗粒细，能吸收较多的碱，降低了每个反应点上碱的浓度，也就减少了反应产物中的碱与硅酸之比。高钙低碱硅酸盐凝胶较稳定，不引起严重的膨胀。必须指出，掺加粉煤灰的混凝土应该满足其他性能的要求。

③ 限制或禁止钠盐外加剂的使用。

④ 掺加引气剂有助于减轻碱－集料反应的膨胀，引入的空气泡提供了硅酸钠凝胶吸水膨胀释放能量的空间，如砂浆含气量为4%。按砂浆测定检验集料碱活性方法，引气的砂浆棱柱体膨胀值比不引气的砂浆膨胀值减小约25%。

⑤ 适当降低水灰比对防止或减轻碱－集料膨胀有利。但现在还没有足够的资料说明混凝土强度（水灰比）与膨胀值的关系。

4.3.5 混凝土中钢筋的锈蚀

混凝土是碱性材料，有保护钢筋不受锈蚀的作用。如果根据暴露环境正确设计和施工，使混凝土保护层有足够的密实性和厚度，防止裂纹的产生和扩展，应该说混凝土中的钢筋锈蚀是可以防止的，因而钢筋混凝土结构是耐久的。

然而事实上，钢筋锈蚀已成为混凝土结构物过早破坏的主要原因。特别在撒除冰盐的路桥和海洋环境下的混凝土结构。据美国标准局1975年的调查，美国全年各种腐蚀损失700亿美元，其中混凝土中钢筋锈蚀占40%；最近美国披露，20世纪末，为更换或修复撒除冰盐引起破坏的桥面板，估计要花4 000亿美元。在我国，20世纪80年代水利部门和交通部门的很多科研院所对水工结构和海港码头进行了多次调查，结论是钢筋锈蚀破坏十分普遍和严重，但迄今还提不出由于钢筋锈蚀造成的经济损失的估计数字。

如果对钢筋锈蚀的机制、影响因素有清晰的认识，在结构设计和混凝土材料设计中采取必要的技术措施，并对施工质量进行严格的管理和监督，许多破坏事例是可以避免的。混凝土结构的使用寿命得以延长，修复的经济损失能减少到最低程度。

（1）钢筋锈蚀的电化学原理

钢筋锈蚀的实质是电化学腐蚀，混凝土是一种多孔质材料，当采用波特兰水泥作胶结料时，在混凝土孔隙中是碱度很高的$Ca(OH)_2$饱和溶液，其pH值在12.4以上，溶液中还有氧化钾、氧化钠，所以pH值可超过13.2。在这种介质条件下，钢筋表面氧化，形成一层厚度为（2～6）$\times 10^{-6}$ μm的水化氧化膜——$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$，这层膜很致密，牢固地吸附在钢筋表面上，使其难以再继续进行电化学反应，从电化学动力学角度，钢筋处于钝化态，不发生锈蚀。因此，对于施工质量好、保护层密实度高、没有裂纹的钢筋混凝土结构物，如长期保持钢筋处于钝化态，即使处于不利环境，钢筋也不致锈蚀。

然而，钢筋表面的这层钝化膜，可以由于混凝土与大气中的CO_2作用（碳化）或与酸类的反应而使孔溶液pH值降低或者随氯离子的进入而遭破坏，钢筋由钝化态转为失钝态，就会开始锈蚀。因此钢筋钝化膜的破坏（或称去钝化）是混凝土中钢筋锈蚀的先决条件。而诱导钝化膜破坏的原因主要是保护层的碳化和氯离子通过混凝土保护层扩散到钢筋表面，而后者更为普遍和严重。

钝化膜一旦破坏，钢筋表面形成腐蚀电池，其起因有两种情况：①有不同金属的存在，如钢筋与铝导线管或钢筋表面的不均匀性（不同的钢筋、焊缝、钢筋表面的活性中心）；②紧贴钢筋环境的不均匀性，如浓度差。这两个不均匀性产

生电位差，在电介质溶液中形成腐蚀电池。在钢筋表面或在不同金属表面形成阳极区和阴极区。

在有水和氧存在的条件下钢筋的某一局部为阳极，被钝化膜包裹的钢筋为阴极，阳极产生如下反应，释放出电子：

阳极反应 $Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e$ 电子通过钢筋流向阴极。

在阴极水和氧反应：

阴极反应 $O_2 + 2H_2O + 4e \longrightarrow 4OH^-$

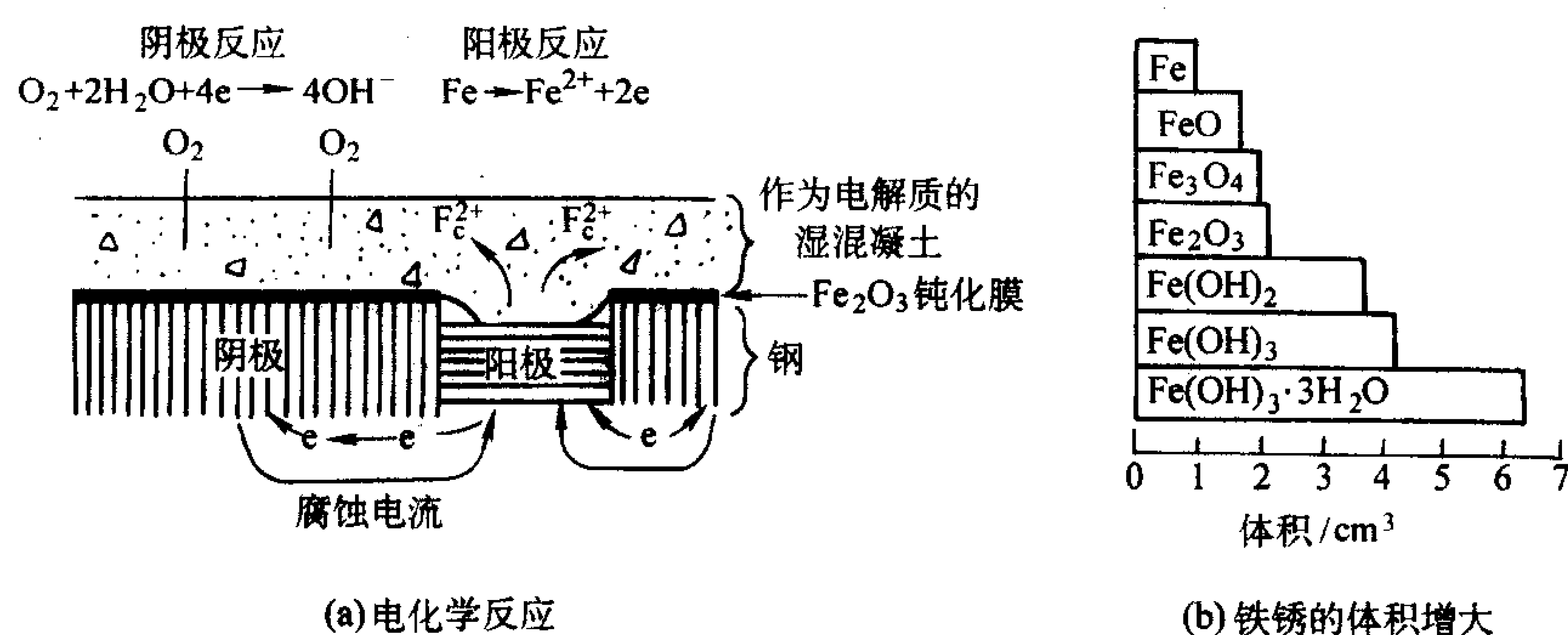
锈蚀的全反应就是这两个反应的不断进行，并在钢材表面析出氢氧化亚铁：

$2Fe + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe^{2+} + 4OH^- \longrightarrow 2Fe(OH)_2$

生成的氢氧化亚铁在水和氧的存在下继续氧化，生成氢氧化铁：

$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4Fe(OH)_3$

整个反应过程原理如图10.3-26a所示。铁氧化转变为铁锈时，伴有体积增大，增大量因氧化生成物状态而不同，最大可增大5倍［图10.3-26 b］。体积增大引起混凝土膨胀和开裂，而开裂又进一步加速锈蚀。从混凝土材料设计和工程的角度，防止钢筋锈蚀首先考虑的是如何充分发挥保护层保护钢筋的作用，也就是要使钢筋在更长时期内处于钝化状态。因此下面就去钝化的两个主要诱因——混凝土的碳化和氯离子引起的锈蚀进行讨论。



(a) 电化学反应　　(b) 铁锈的体积增大

图10.3-26 钢筋锈蚀电化学原理示意图

（2）混凝土的碳化

1）理论分析　混凝土中含有水，又有毛细孔，空气中的CO_2不断向混凝土内部扩散渗入。CO_2溶于孔隙水中，呈弱酸性，又经过毛细孔通道渗入内部。溶于水的CO_2与水泥碱性水化物首先是$Ca(OH)_2$反应，生成不溶于水的$CaCO_3$，使混凝土孔溶液的pH值降低，当pH值降到11.5时，钢筋的钝化膜开始破坏，降到10时，钝化膜完全失钝。

因此，混凝土的碳化过程是物理和化学作用同时进行的过程。混凝土中气态、液态和固态三相共存，当CO_2进入混凝土后，一方面在气孔和毛细孔中扩散，即在气相和液相中扩散，另一方面又同时被水泥水化物吸收。

混凝土中CO_2的扩散，在下述假设条件下，应遵循Fick第一扩散定律：①混凝土中CO_2的浓度分布呈直线下降；②混凝土表面的CO_2浓度为C_0，而未碳化区CO_2则为0；③单位体积混凝土吸收CO_2起化学反应的量为恒定值（图10.3-27），

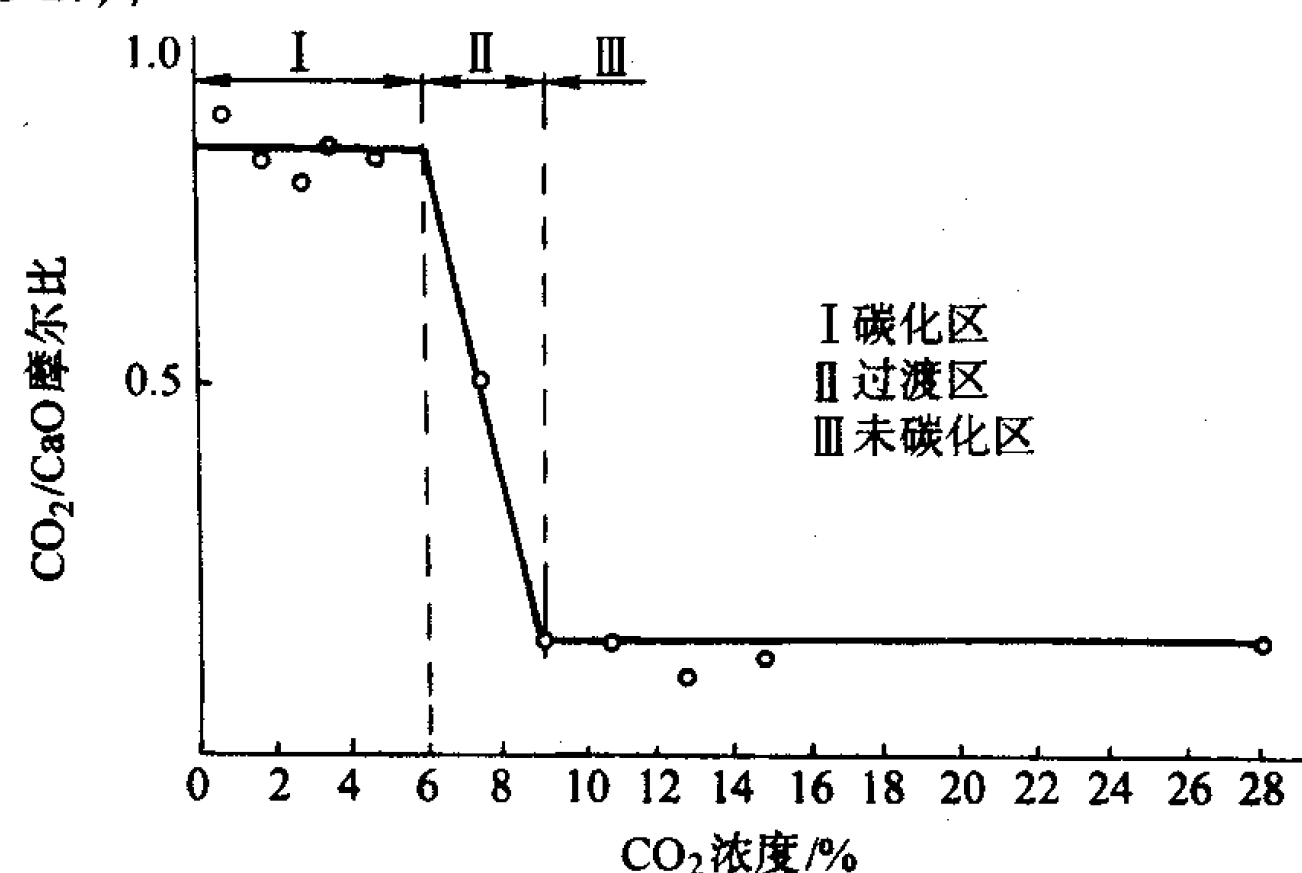


图10.3-27 在碳化混凝土中测得的CO_2/CaO

由此从理论上可能演算得到碳化深度的公式：

$$X = [(2D_{CO_2} C_0/M_0) \cdot t]^{1/2} \quad (10.3\text{-}37)$$

式中，X为碳化深度；D_{CO_2}为在混凝土中的有效扩散系数；C_0为混凝土表面的CO_2浓度；M_0为单位体积混凝土吸收CO_2的量；t为碳化时间。

也可以写成：

$$X = kt^{1/2} \quad (10.3\text{-}38)$$

已有大量试验证实，碳化深度X确实大致与$t^{1/2}$成正比。试验数据经回归后得到t的指数一般略小于1/2。因此，式（10.3-37）无论从理论上和从试验结果都是可靠的。

从式（10.3-38）可得到一个重要概念，即混凝土保护层厚度对耐久性的重要影响。如保护层厚度增加1倍，钢筋失钝所需的时间不是增加1倍，而是增加3倍，如将保护层厚度增加41%，失钝时间增加1倍。

2）影响因素　影响混凝土碳化速率的因素有混凝土材料自身的因素和外部环境因素。当然施工质量影响也很大。材料自身的因素是CO_2扩散系数和能吸收CO_2的量。前者主要决定于密实度和孔结构，这两者可以用混凝土强度来表征。后者主要决定于水泥（包括混合材料）的品种和用量。外部环境因素主要是环境相对湿度和大气中CO_2浓度。

① 水泥品种和用量。混凝土中胶结料所含能与CO_2反应的CaO总量越高，则能吸收CO_2的量也越大，碳化到钢筋失钝所需的时间也就越长，或者说碳化速率越慢。

水泥和胶结料中的CaO主要来自水泥熟料。水泥生产时和混凝土制备时掺入的混合材料CaO含量都较低，因此，低胶结料中混合材料含量越多，碳化也就越快。混合材料品种对碳化速率的影响：矿渣＜火山灰质混合材料＜粉煤灰，因为矿渣的CaO含量相对较高。

② 混凝土的水灰比和强度。混凝土的孔隙率（密实度）和孔径分布是影响CO_2有效扩散系数的主要因素，孔隙率越小、孔径越细，则扩散系数越小，碳化也越慢。

从实用的角度，可以用水灰比或强度来表征孔隙率和孔径分布，许多研究资料表明，水灰比0.5～0.6是一个转折点。水灰比大于0.6时，碳化速率增加较剧。强度大于50 MPa的混凝土碳化非常慢，可不考虑由于碳化引起的钢筋锈蚀。

③ 外部环境因素。如果混凝土常处于饱水状态下，CO_2 气体没有孔的通道，碳化不易进行，而如混凝土处于干燥条件下，CO_2 虽能经毛细孔进入混凝土，但缺少足够的液相进行碳化反应。在相对湿度为 70%～85%最易碳化，钢筋锈蚀的过程也进展较快。

实测数据表明，露天受雨淋的结构比不受雨淋的结构碳化慢得多。使用期相同，前者的碳化深度是后者 1/2 倍甚至更小。

④ 施工质量。在实际工程中，钢筋锈蚀往往是由于施工质量低劣引起的。施工中振捣不密实、蜂窝、裂纹使碳化大大加快。

湿养护时间对碳化速率影响也很大，特别对矿渣水泥、粉煤灰水泥混凝土。养护不足，水泥水化不完全，混凝土密实度和强度降低，矿渣水泥混凝土和粉煤灰混凝土后期强度不能充分发展，都能使碳化深度增大。山东省建科所对暴露宅外的混凝土构件测试表明，水灰比为 0.6 的矿渣水泥混凝土，湿养护 3 d 的比湿养护 7 d 的碳化深度大 50%左右。

蒸汽养护的构件比自然养护的碳化速率大得多，因为蒸养混凝土孔径分布粗化，且有微裂纹。

(3) 氯离子引起的锈蚀

即使混凝土中溶液的 pH 值大于 11.5，如钢筋表面的孔溶液中氯离子浓度超过某一定值，也能破坏钢筋表面的钝化膜，使钢筋局部活化形成阳极区。钢筋一旦失钝，氯离子的存在使锈蚀速率加快，因它使钢筋局部酸化；且 $FeCl_2$ 的水解性强，氯离子能长期反复地起作用；从而增大孔液的导电率和电腐蚀电流。

1) 钢的电位-pH 图 Pourbaix 在含氯离子和不含氯离子的溶液中求作钢的阳极极化曲线，并以钢的电位和溶液的 pH 值作变数制出实用电位-pH 图，依此可以判断钢筋是处于稳定的钝态还是活化态。

图 10.3-28 是不含氯离子的搅拌溶液中的钢的电位-pH 图；而图 10.3-29 为含有 0.01 mol/L 氯离子的搅拌溶液中的电位-pH 图。

如图 10.3-28 所示，在不含氯离子的溶液中，高电位部位存在大范围的钝态区 2，而在含氯离子的溶液中（图 10.3-29），当 pH<6 时，只有全面锈蚀区 1，而无钝态区；当 pH >6 时，就出现点锈蚀区 2、不完全钝态区 3 及完全钝态区 4。如溶液中氯离子浓度小于 0.01 mol/L，则点蚀区向图 10.3-29 的左上方缩小，而钝态区 4 向同方向扩大。如氯浓度大于 0.01 mol/L，则向反方向扩大和缩小。

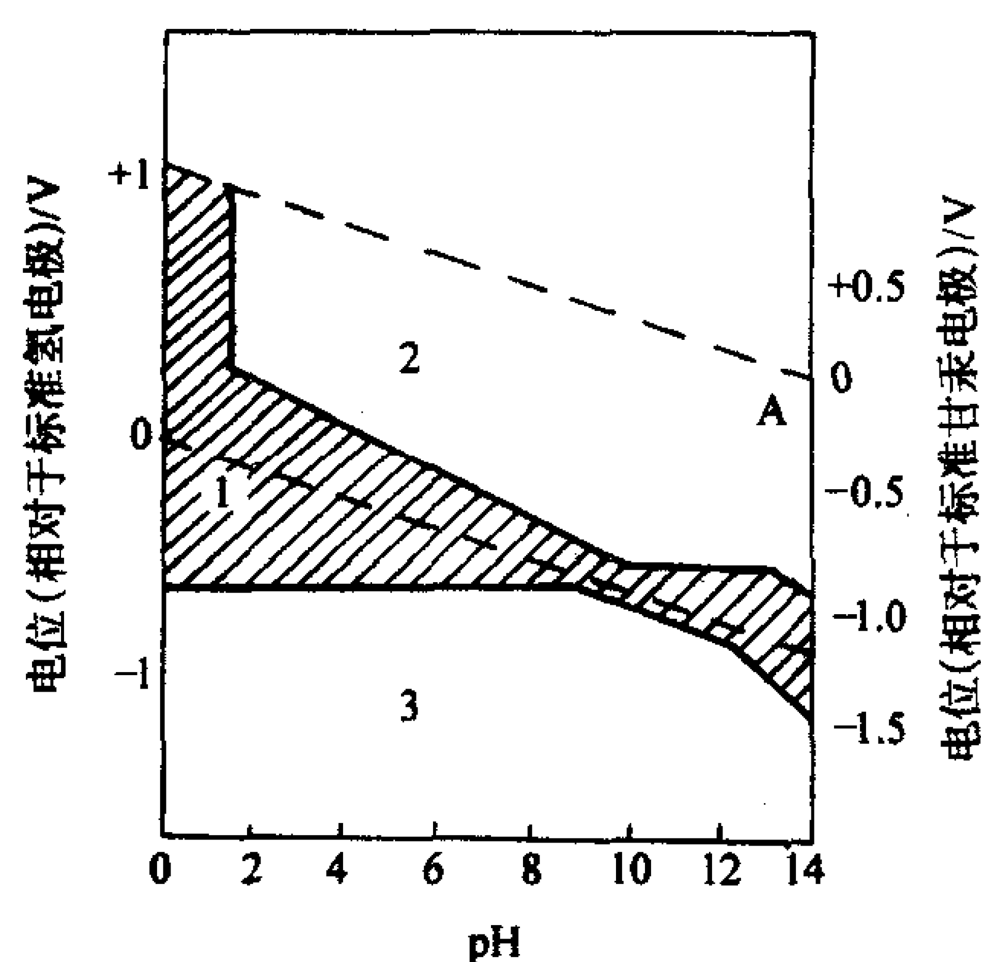
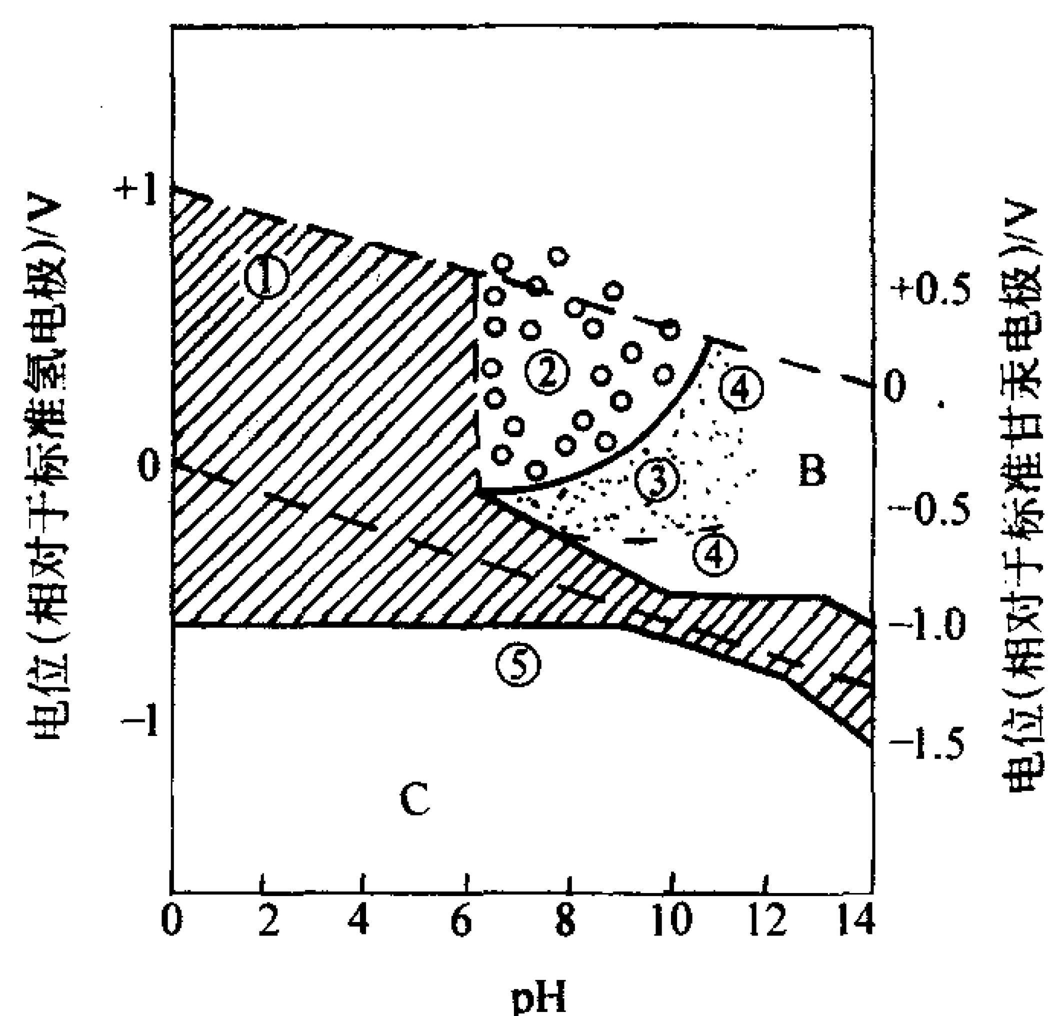


图 10.3-28 不含氯离子溶液中钢的电位-pH 图
1—全面锈蚀；2—钝化态；3—不锈蚀



①—全面锈蚀；②—点锈蚀；③—不完全钝态；④—钝态；⑤—不锈蚀

图 10.3-29 含 0.01 mol/L 氯离子溶液中钢的电位-pH 图

在混凝土中的钢筋的行为，虽与在搅拌溶液中的钢不尽相同，但从电位-pH 图中大体可以了解，在不含氯离子的混凝土中的钢筋，当 pH 值为 12.5 时，存在钝化区（图 10.3-28 中的 A 区），锈蚀受到抑制。即使在含氯离子的混凝中的钢筋，如氯离子浓度不超过某限度，也存在钝态区（图 10.3-29 的 B 区）。如利用电防蚀技术，位移到 C 区，钢锈可得到防止。

2) 钢筋保持钝化态的氯离子极限含量 当紧贴钢筋表面的孔溶液中的氯离子浓度超过某一定值，钢筋由钝化态转为非完全钝态活化态，开始产生不均匀的锈蚀。这个氯离子极限浓度决定于孔液中的碱度：OH^- 浓度或 pH 值。OH^- 浓度越大，pH 值越大，则失钝时所需的 Cl^- 浓度也越大，但此值不是一个精确值。Hausman 提出氯离子极限浓度 C_{Cl^-} 与 OH^- 浓度 C_{OH^-} 的大致关系式（10.3-39）：

$$\frac{C_{Cl^-}}{C_{OH^-}}=0.61 \tag{10.3-39}$$

式中，C_{Cl^-} 和 C_{OH^-} 为摩尔浓度。

这个关系式被一些研究者认可。混凝土孔溶液的 OH^- 浓度主要决定于水泥中的 K_2O 和 Na_2O 含量，因为水泥中的钾钠都溶于水。OH^- 浓度可由式（10.3-40）计算：

$$C_{OH^-}=\frac{\frac{C\cdot(Na)}{23}+\frac{C\cdot(K)}{39}}{P}\times 100 \tag{10.3-40}$$

式中，C_{OH^-} 为 OH^- 浓度，mol/L；C 为水泥用量，kg/m³；(Na)、(K) 分别为水泥中 Na 和 K 的含量；P 为混凝土的体积孔隙率。

$$P=\frac{C}{10}\left(W/C-0.19\alpha\right)+a_0 \tag{10.3-41}$$

式中，W/C 为水灰比；α 为水泥水化程度，$W/C=0.4$ 时约为 0.6，$W/C=0.6$ 时约为 0.7；a_0 为拌合料的含气量，不外加引气剂时，可取 1.5。

混凝土中 Cl^- 的来源有两个：一是混凝土在拌合时已引入的，包括拌合水中和外加剂中含的；二是环境中的 Cl^- 随着时间逐渐扩散和渗透进入混凝土内部的。

我国《混凝土结构工程施工及验收规范》（GB50204—92）规定：在钢筋混凝土中掺用氯盐类防冻剂时，氯盐掺量按无水状态计算不得超过水泥重量的 1%，且不宜采用蒸汽养护，并规定在预应力结构，使用冷拉钢筋或冷拔低碳钢丝的结构，经常处于潮湿环境或含酸碱、硫酸盐侵蚀介质的结构不得掺加氯盐。素混凝土允许掺加 3%以内的氯盐。

3) 氯盐通过混凝土的扩散 当混凝土结构暴露在有氯

离子的环境中，如海洋混凝土、混凝土码头、撒除冰盐的路桥，外部氯离子向混凝土保护层扩展。在钢筋表面的孔溶液中的氯离子浓度达到极限浓度时，钢筋开始失钝而锈蚀。这一段时间是该结构耐久性的一个重要参数。

假定混凝土表面的氯离子浓度是一定值，混凝土初始孔溶液的氯离子浓度为0，氯离子扩散应遵循 Fick 第二定律：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{Cl^-}\frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \qquad (10.3\text{-}42)$$

式中，C 为氯离子浓度；t 为扩散时间；X 为扩散深度；D_{Cl^-} 为混凝土的氯离子有效扩散系数。

此微分方程的解为

$$C_1/C_0 = \mathrm{erf}\left(\frac{X}{2\sqrt{\frac{D_{Cl^-}t}{K_d}}}\right) \qquad (10.3\text{-}43)$$

式中，C_1 为钢筋开始锈蚀的极限氯离子浓度，mol/cm^3；C_0 为混凝土表面的氯离子浓度，mol/cm^3；X 为混凝土保护层厚度，cm；D_{Cl^-} 为混凝土的氯离子有效扩散系数，cm^2/s；K_d 为在混凝土固相与在孔溶液中氯离子浓度之比；t 为达到钢筋失钝所需的时间，s。

Brown 根据此方程的解作图，用以估算钢筋开始锈蚀所需时间（图 10.3-30）。图中的参数有 C_0、C_1、X、D_{Cl^-} 和 t。如已知 C_0、C_1、D_{Cl^-} 和要求的使用年限 t，可求得所需要保护层的厚度。

这是一个理论计算方法，忽略了很多实际条件，如氧的供给情况，环境湿度，干湿条件的变化，溶液中其他离子如 SO_4^{2-} 存在的影响，保护层材料的不均匀性，特别是裂纹的影响和其他破坏因素，如冰冻、碱-集料反应等的综合作用等等。因此计算结果的准确性不高。但从此计算公式和 Brown 的图可得到许多重要的概念。

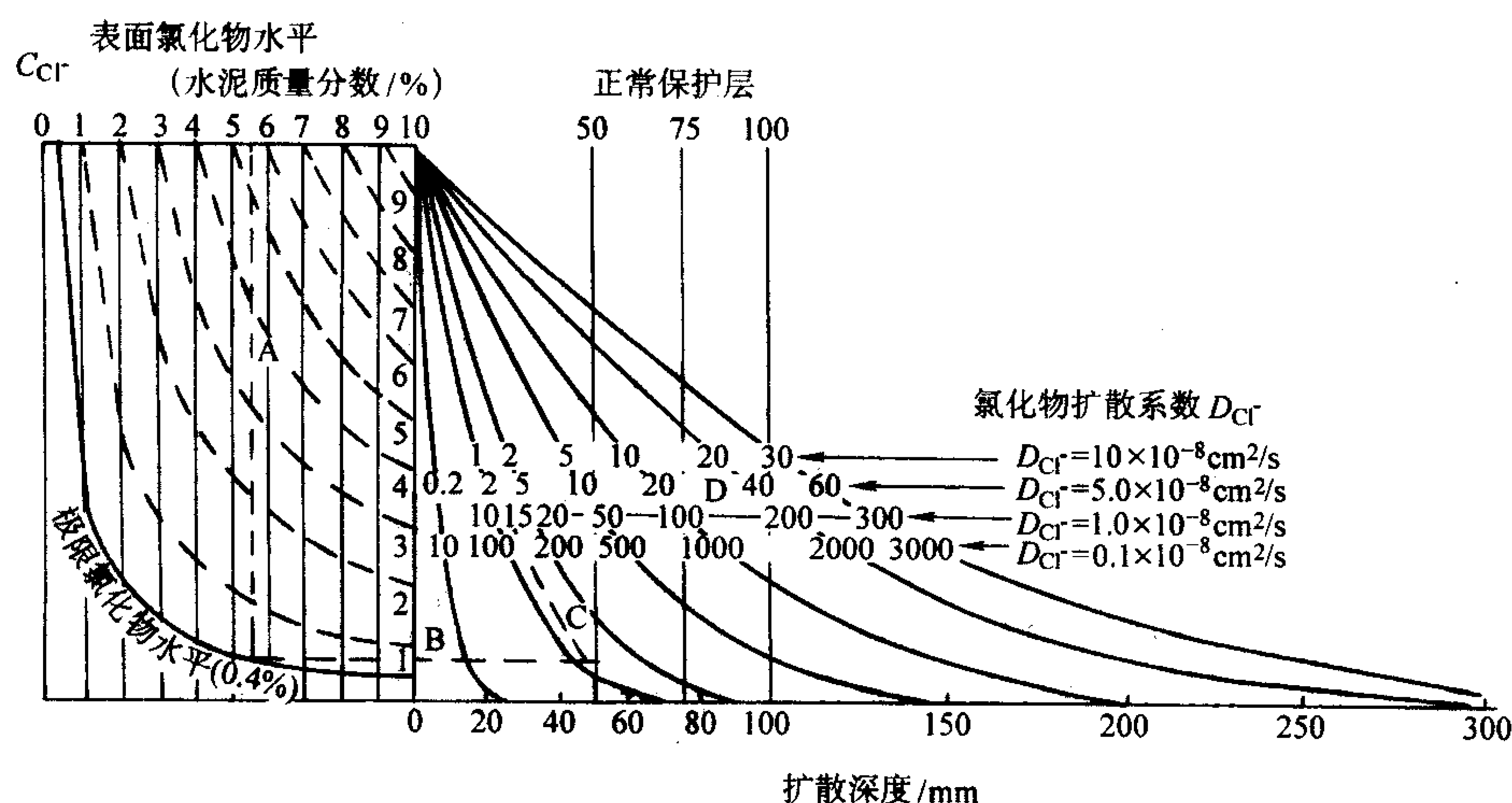


图 10.3-30 氯离子引发钢筋失钝时间估算图

① 保护层厚度 X 与失钝所需时间 t 的关系大致为 $X = kt^{0.5}$，即 X 大致与 t 的平方根成正比，如保护层厚度增加1倍，失钝时间可增加到4倍。由此可见增加保护层厚度对耐久性的重要性。

② 保护层混凝土的扩散系数与失钝时间成反比，如混凝土密实度提高，扩散系数减少一半，则失钝时间可延长1倍。从材料设计的角度，设计低扩散系数的混凝土是提高钢筋锈蚀耐久性的根本途径。

延长服务年限的一个有效措施是在混凝土中加入硅灰、粉煤灰和矿渣等混合材料，可在水泥厂生产时加入，也可在混凝土搅拌时加入。国内外许多试验都已证明，掺加混合材料能大幅度降低 Cl^- 的扩散系数。

混凝土的 Cl^- 有效扩散系数对 Cl^- 的扩散速率有很大的影响。但由于测试上的困难，关于混凝土扩散系数的值报道极少。大量研究报告测定的是硬化水泥浆体的有效扩散系数值，这对估算钢筋附近氯离子浓度带来很大困难。

不同水灰比的硬化水泥浆体的 Cl^- 有效扩散系数值据研究者的报道在 $(10\sim200)\times10^{-9}$ cm^2/s；范围内。据许丽萍、吴学礼等的研究，硬化水泥浆体水灰比为0.4时，扩散系数为 33.8×10^{-9} cm^2/s；水灰比为0.6时，扩散系数为 148×10^{-9} cm^2/s，增大3.3倍。

砂浆的扩散系数比水泥浆体小，这是因为在相同水灰比下，硬化水泥砂浆的孔隙率比硬化水泥浆体小，砂起了阻碍 Cl^- 扩散的作用。许丽萍等的试验：水灰比为0.4、砂与水泥之比为2的砂浆，扩散系数为 21.5×10^{-9} cm^2/s，水灰比的影响与硬化浆体大致类同。混凝土的扩散系数应该比砂浆还要小些，大致变动在 $(10\sim100)\times10^{-9}$ cm/s 范围内。

以上的数据都是用普通波特兰水泥，大量国内外研究数据表明，在胶结料中掺加混合材料能降低扩散系数，而尤以掺加粉煤灰和用高掺量矿渣的水泥最有效。但必须指出，粉煤灰必须是优质的，充分湿养护，利用其后期的火山灰反应。因为粉煤灰和矿渣后期水化继续进行，孔隙率进一步降低，而且孔结构在不断细化，阻碍 Cl^- 的扩散。

4）钢筋锈蚀的防护措施　为预防钢筋锈蚀，首先要从结构设计、材料设计和施工采取正确的技术措施。在结构设计中，处于频繁干湿循环、海洋浪溅区、撒除冰盐的严酷环境下的混凝土表面，要防止积水。结构断面要考虑易于震实。在一般无侵蚀性环境的钢筋混凝土允许裂缝宽度为0.3 mm，但预应力钢筋混凝土保护层裂缝宽度不应大于0.2 mm。在严酷环境下的预应力混凝土结构，要求在服务年限内，预应力筋处于钝化态，混凝土保护层边缘部位不出现拉应力。因为高强钢丝预应力筋含碳量高，应力水平高，断面细，对应力锈蚀的断裂敏感，一旦表部失钝，有可能突然脆断，这里再次强调，钢筋失钝所需时间与保护层厚度的平方成正比，因此正确设计保护层厚度对结构的耐久性特别重要。我国暴露在严酷环境下的结构，保护层厚度一般偏低，是造成锈蚀严重的原因之一。美国 ACI201·2R 标准规定：撒除冰盐的公路桥面板以及港口浪溅区，如采用0.40水灰比，混凝土保护层最小厚度为50 mm，如采用0.45水灰比，则最小厚度为65 mm。而且由于施工允许偏差为使95%以上钢筋具有50 mm的最小保护层厚度，则设计保护层厚度应 <65 mm。

从混凝土材料设计方面，应正确选择混凝土强度等级、水灰（胶）比、水泥品种、混合材和外加剂等。

在有的环境下，水灰比应小于0.55，强度等级应高于C40。此条件下的水灰比和强度应首先满足耐久性的要求，即使从力学角度不需要这么高的强度。水灰比0.40～0.50的混凝土一般都应掺加高效减水剂，以保证拌合料有足够的流动性，易于震实。在有结冰可能的结中，还应掺加引气剂。

水泥中 C_3A 含量对 Cl^- 扩散速率有影响。因为环境中 Cl^- 进入混凝土后，有一部分 Cl^- 能被 C_3A 吸收，形成水化氯铝酸盐矿物，剩下的 Cl^- 自由扩散进入内部。结合氯对钢筋锈蚀无害。因此，水泥中 C_3A 含量高些，对防护钢筋锈蚀有利。C_3A 含量很低的抗硫酸盐水泥不适宜用于有 Cl^- 环境，K_2O、Na_2O 含量高的水泥对防护锈蚀有利。

掺加硅灰对防止二氧化碳和 Cl^- 引发的钢筋锈蚀都有利，掺加粉煤灰或矿渣对防止引发的锈蚀很有效，不仅能延长钢筋开始锈蚀的时间，也能减慢钢筋失钝后的锈蚀速率；但对防止碳化引发的锈蚀不利。因此在有 Cl^- 环境下，应该尽量采用掺活性混合材的水泥或搅拌混凝土时掺加优质粉煤灰。但在与除冰盐接触的混凝土中，应综合考虑粉煤灰对盐冻剥蚀的不利影响和对防护钢筋的有利影响，然后作出抉择。在室内外一般大气环境下的混凝土可掺粉煤灰。

施工中应保证振捣密实。特别对严酷环境下的混凝土和预应力混凝土须加强养护，延长湿养护时间，避免出现不应产生的裂纹。

4.3.6 冻融与荷载双重疲劳因素作用下混凝土损伤过程

对混凝土耐久性的研究尤其是抗冻性的研究，国内外已进行了大量行之有效的试验研究工作，在理论和指导应用两个方面均不断有新的突破和新的进展，但随着混凝土耐久性研究工作的不断深入，人们发现当今对提高和评估各强度等级混凝土材料的耐久性依然是以逐个因素孤立地进行研究，其评估方法也是以单一因素为准，而在实际工程的服役过程中却是在应力或非应力与不同化学腐蚀或物理疲劳的双重或多重因素共同作用运行的，用单一破坏因素作用来评估混凝土的耐久性难以真实地反映客观环境的实际。混凝土的耐久性是多重（至少是双重）破坏因素共同作用的结果。因此材料内部结构的劣化过程和损伤程度又绝非是各个破坏因素单独作用下分别引起损伤的简单加和值，而是诸破坏因素在混凝土损伤过程中，产生相互影响、相互叠加从而加剧和加速了材料的损伤程度与失效进程。通常多重破坏因素作用下材料的劣化程度大于各损伤因素单独作用所引起的损伤的总和，即产生1+1>2或1+2>3的损伤叠加效应，并导致工程应用性能进一步降低和寿命缩短。对此，混凝土科学界已认识到研究这个问题的重大意义，也作了些探索，但研究工作还处于初始阶段。

在中国建筑材料科学研究院领衔的国家“九五”和“十五”攻关项目中，对多因素协同作用条件下破坏机理进行了较多的研究，现将部分研究成果叙述如下。

（1）试验研究方法

1）抗冻性的试验方法　采用ASTM C666标准试验方法，温度上限为7℃±1℃，下限为-17℃±1℃，每个冻融循环时间为3.5 h。按ASTM C666标准每隔30个冻融循环要测一次动弹性模量和重量变化。本项目考虑到混凝土，尤其是高应力比下的低强度混凝土，因荷载与冻融的双重作用，将加速混凝土材料的损伤与劣化进程，并提前失效，为准确掌握混凝土损伤规律，故动弹性模量和重量变化的测试，按每隔20次冻融循环进行测试为准。

2）加载系统的设计与控制　在冻融循环试验的同时，对试件三分点加荷受弯。由于冻融过程中温度变化较大，故加载系统必须不受温度的影响，同时要减小加载装置的体积，以达到既保证加载的准确性，又提高冻融试验机（箱）的利用率。为此专门设计与加工了加载系统，如图10.3-31所示。

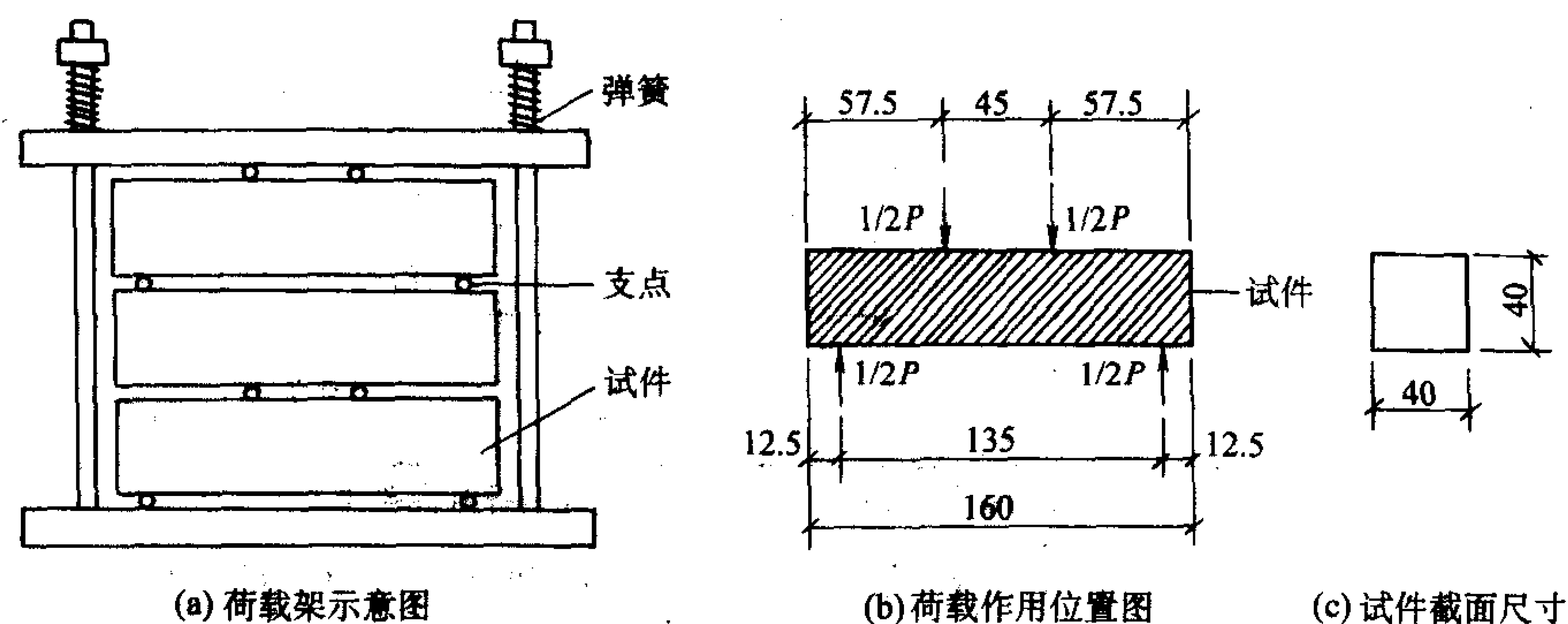


图10.3-31　冻融与荷载双重因素作用下加载系统示意图

该加载装置是通过压缩弹簧变形来对试件施加荷载的。预先测定弹簧的刚度，根据力与变形成正比的关系，通过控制弹簧压缩变形来控制荷载的大小。变形从螺杆前进的螺纹圈数乘以螺距即可获得。经过测定与计算，采用这种方法施加荷载的主要优点是：①避免了冻融循环过程中可能产生的应力松弛；②消除试件与加载装置间热胀系数的差异；③控制了冻融过程中因温度变化可能引起应力水平的改变；④本装置体积小便于携带。文献中报道，有人曾采用拉杆对试件加载，并通过应力扳手控制荷载大小，经分析计算，这种方法因为温度变化引起拉杆的热胀冷缩会造成很大的误差，即使拉杆采用热胀系数小的材料，混凝土自身的热胀、冷缩、徐变、表面剥落等引起的误差也不能忽视，故不适用于冻融过程中控制对混凝土的加载系统。本项目所采用的方法能最大限度减小加载误差是其独特之处。

用此方法在冻融循环前测定试件的抗弯强度，并取三个试件的平均值，以此为基准对冻融试件施加应力比为0、10%、25%和50%四个等级的荷载，即 P/P_0 = 0、0.1、0.25、0.5（P 为试验中施加的荷载，P_0 为试件的初始抗弯极限强度）。试件尺寸为40 mm×40 mm×160 mm。试验中主要测试动弹性模量和重量损失，在测试前和失效后测强度，其他试验方法按有关标准进行。

（2）原材料性能分析与试验系列的配比

1）原材料性能分析　江南水泥厂生产的五羊牌525＃纯硅酸盐水泥，水泥的比表面积为3 700 cm^2/g，其矿物组成、化学成分和物理力学性能见表10.3-25、表10.3-26和表10.3-27所示。

表 10.3-25 525# 纯硅酸盐水泥的矿物组成

矿物组成	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	f-CaO
含量/%	55.71	22.09	5.12	16.79	0.29

表 10.3-26 525# 纯硅酸盐水泥的化学成分

化学成分	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Fe_2O_3
含量/%	22.06	5.13	65.37	0.16	2.03	5.25

表 10.3-27 525# 纯硅酸盐的主要物理力学性能

细度		比表面积	凝结时间/min		抗折强度/MPa			抗压强度/MPa		
80 μm 方孔筛余/%	20 μm 方孔筛余/%	cm^2/g	初凝	终凝	1 d	3 d	28 d	1 d	3 d	28 d
0.06	2.60	3 600	103	155	4.05	6.87	9.45	18.5	40.5	68.9

钢纤维：武进东南新型建材厂生产的低碳钢板切削方直型钢纤维，长径比 $l_f/d_f = 41$，$l_f = 2$ cm，韧性合格。

细集料：细度模数 $M_x = 2.1$，属细砂，视比重为 2.57×10^3 kg/m^3，级配良好。

粗集料：玄武岩碎石，视比重为 2.68×10^3 kg/m^3，压碎指标为9.07%，最大粒径为10 mm。

减水剂：采用江苏省建科院生产的JM－Ⅱ和上海新浦有机化工厂生产的XP－Ⅱ高效减水剂，其最大减水率为20%～25%。

引气剂：采用上海同济大学材料学院生产的SJ－Ⅰ型引气剂。

2）试验系列与配比　本课题为探明 W/C 和混凝土强度等级对不同应力比（应力比为0，0.1，0.25，0.5）下混凝土的损失过程与规律，与此同时要研究钢纤维、引气、钢纤维与引气复合对在不同应力作用下对不同等级混凝土的损失抑制作用，经过设计与计算，采用了如表10.3-28所示的四个强度等级12个系列的配合比。

表 10.3-28 混凝土配合比

强度等级	W/C	代号	V_f /%	S_p /%	C /$kg\cdot m^{-3}$	W /$kg\cdot m^{-3}$	S /$kg\cdot m^{-3}$	G /$kg\cdot m^{-3}$	JM－Ⅱ /$kg\cdot m^{-3}$	含气量/%
C40	0.45	PC	0	36	409	180	657.7	1 169.2	—	0
		SFRC	1.5	46	409	180	818.7	961.1	—	0
C50	0.38	PC	0	38	398	151	734.2	1 197.9	4.0	0
		SFRC	1.5	45	398	151	849.1	1 037.8	4.3	0
C60	0.32	PC	0	35	440	142	665.9	1236.6	4.4	0
		SFRC	1.5	44	440	142	816.6	1 039.2	7.15	0
		APC	0	35	440	142	665.9	1 236.6	9.54	6.7
		ASFRC	1.5	44	440	142	816.6	1 038.2	9.54	7.7
C80	0.26	PC	0	33	477	124	699.5	1 299	9.54	0
		SFRC	1.5	42	477	124	787.2	1 133	9.54	0
		APC	0	33	477	124	699.5	1 299	9.54	4.13
		ASFRC	1.5	42	477	124	787.5	1 133	9.54	4.13

注：PC为普通混凝土；SFRC为钢纤维混凝土；APC为引气混凝土；ASFRC为引气钢纤维混凝土。

（3）冻融与荷载双重因素作用下不同强度等级混凝土的损伤规律

1）动弹性模量的损失规律　动弹性模量是混凝土在双重破坏因素作用下，反映其损伤程度的极为敏感的指标，故本项目以此指标为主并以重量和强度损失作参考指标。

在冻融循环作用下C40、C50、C60和C80普通与高强混凝土材料性能的损伤与冻融循环和荷载双重因素作用下的情况有明显不同，其损伤程度和失效过程与混凝土强度等级和应力比大小密切相关。如图10.3-32（a）、（b）、（c）、（d）所示。

对低强C40混凝土，当应力比为0时，经25次冻融循环，动弹性模量下降至初始值的60%以下，主要表现出表面剥落、界面黏结损伤，随应力比增大，损伤程度加剧，当应力比为0.5时，冻融循环仅有15次，试件就断裂。随混凝土强度的提高，抗冻融与荷载双重因素作用的能力也相应增大。C50混凝土在应力为零时经30次冻融循环后尚有70%以上的初始动弹性模量，但在低应力比（应力比为0.1）下，冻融循环40次就开始断裂。高强混凝土则有所不同，如图10.3-32（c）、（d）所示，C60混凝土当应力比为0和0.1时，冻融循环达500次时动弹性模量的损失仅有9%左右，当应力比为0.25时，动弹性模量在冻融循环100次才明显下降。而在高应力比（0.5）情况则明显不同，破坏前动弹性模量的下降已超过20%，约在60次冻融循环时混凝土试件已经断裂，但C60混凝土不论应力和非应力状态其抵抗冻融损伤的能力均高于C40和C50混凝土。C80混凝土是本次试验中强度最高的一种，图10.3-32（d）示出在低应力比下（0.1）动弹性模量出现缓慢增长，应力比在0.25和0.5时动弹性模量才出现缓慢下降，其中在高应力比下（0.5）破坏前的动弹性模量下降小于5%，至150次冻融循环试件才出现断裂。因此，应力比对混凝土损伤程度的影响是C40＞C50＞C60＞C80，应力比大小的影响是 $0.5 \gg 0.25 \gg 0.1 > 0$。

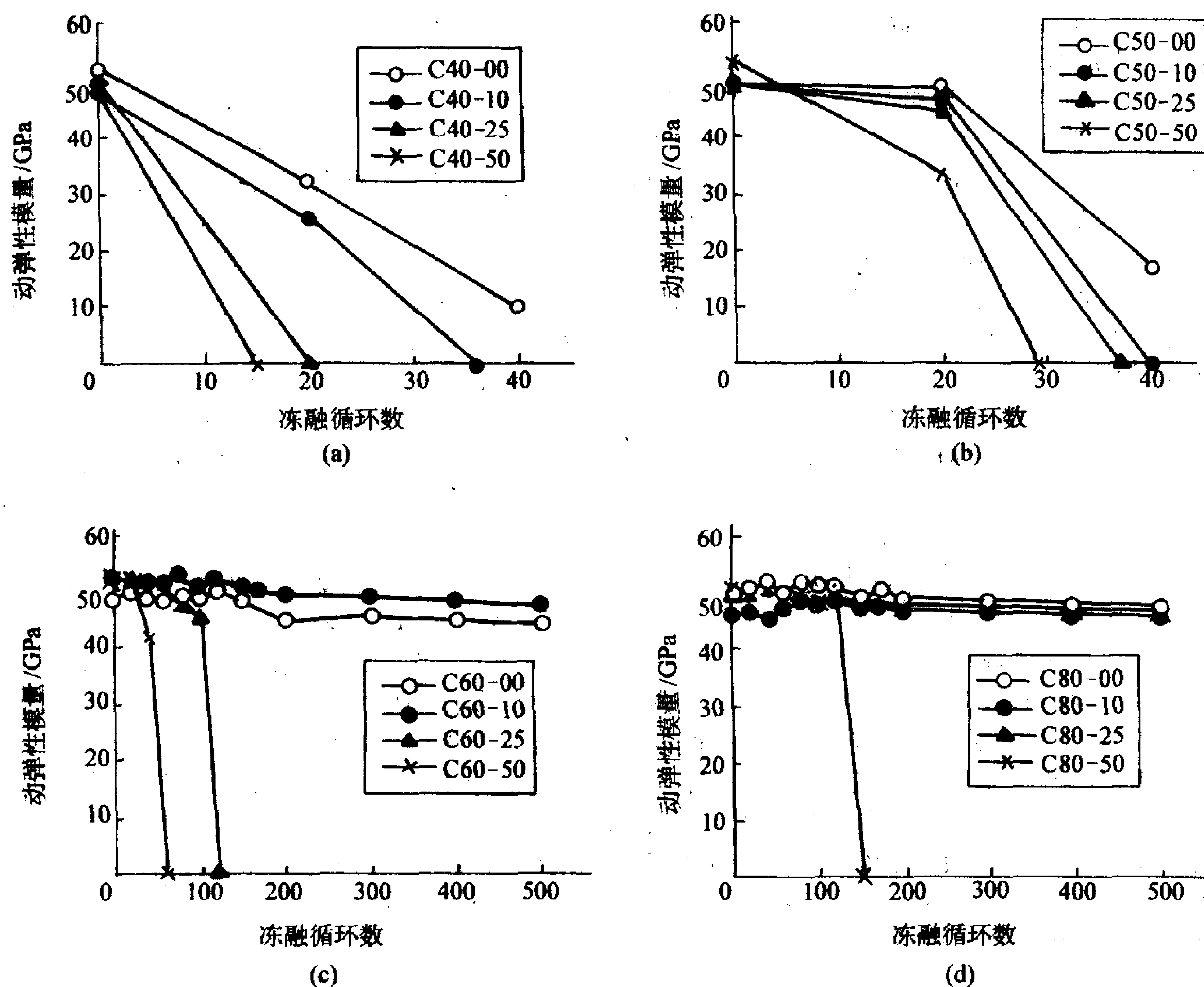


图 10.3-32 冻融与荷载双重因素作用下不同等级混凝土动弹性模量衰减规律

为进一步分析对比应力比相同时不同等级混凝土的损伤程度及变化规律，图 10.3-33 a、b、c、d 示出了当应力比相同（分别为 0，0.1，0.25，0.5）不同强度等级混凝土冻融循环过程中的损伤规律。应力比为零时，混凝土基体强度越高，断裂破坏前动弹性模量损失越小。当低应力比（应力比为 0，0.1）时，C40、C50 混凝土冻融循环次数达 40 即引起破坏，而当 C60、C80 混凝土的冻融循环次数达 500 次时，动弹性模量的损失仅有 5%～10%；当应力比提高到 0.25 时，C40、C50、C60 分别在冻融循环次数为 20 次、40 次和 120 次断裂，仅 C80 混凝土在冻融循环次数达 500 次后，

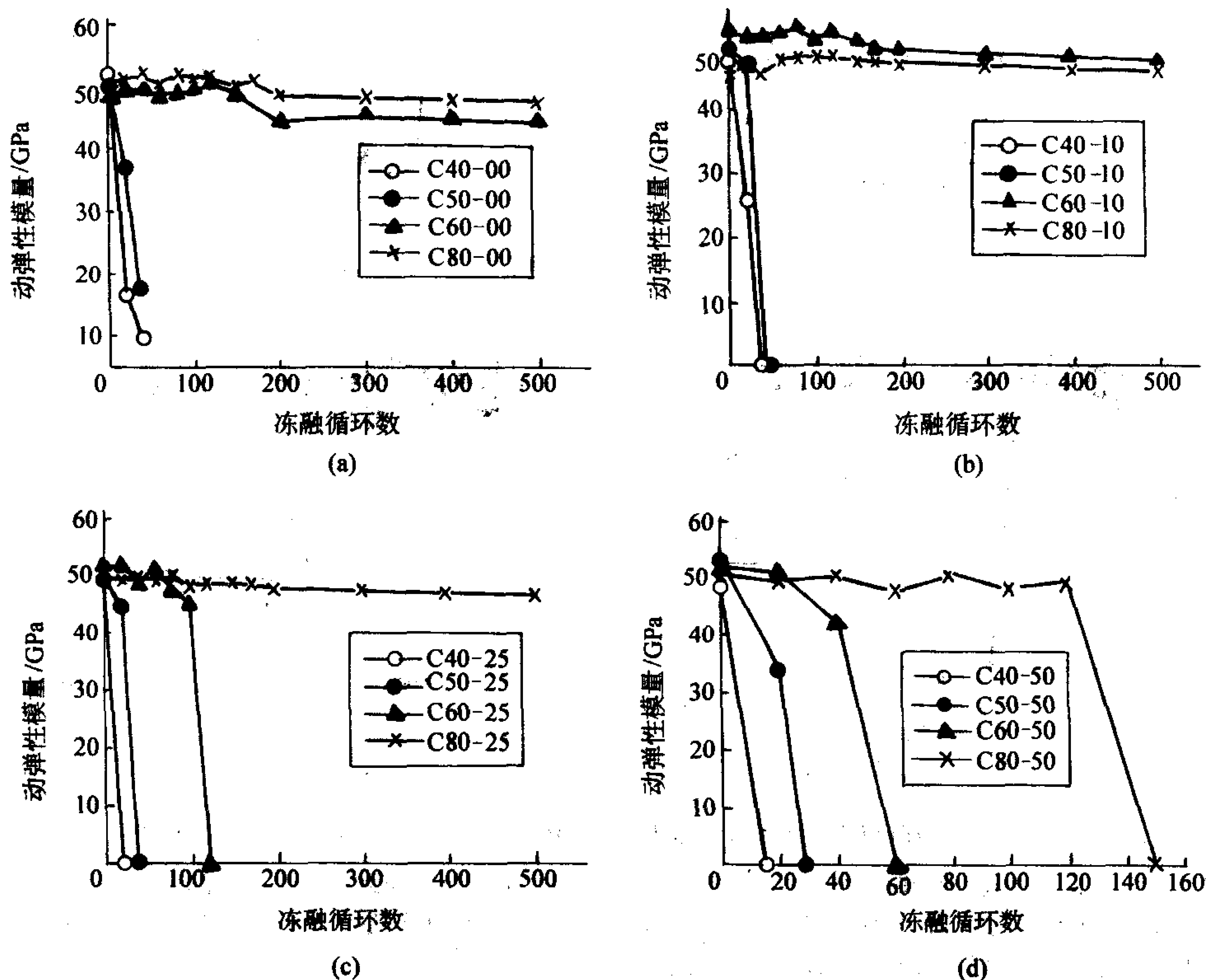


图 10.3-33 不同等级混凝土在不同应力比下动弹性模量衰减规律的对比

动弹性模量损失为8%；当应力比再提高到0.5，此时C40、C50、C60、C80均进一步加速了混凝土的损伤与失效，但失效程度却有显著差异，冻融循环次数依次为16次、30次、60次和150次时，试件全部断裂，其破坏程度随应力比增大而加剧。上述结果又进一步揭示了应力和冻融的复合损伤过程，表明了应力比增大，尤其是高应力比下的冻融循环对材料损伤的加剧程度。试验结果还表明，上述荷载与冻融双重因素作用下的破坏是脆性破坏特征，破坏前也无任何预兆，是静载疲劳和冻融物理疲劳共同作用下的失效。

2）重量与强度的损失规律

①重量损失：在荷载与冻融双重因素作用下，混凝土的重量损失主要与水灰比或混凝土的强度等级有关。对C40混凝土经20次冻融循环，其重量损失已超过2%；对C60和C80高强混凝土，经500次冻融循环后重量损失甚微，前者为1.2%，后者仅有0.5%。试验结果充分表明，应力比大小对混凝土重量损失基本上没有影响。

②强度损失：在荷载与冻融双重因素作用下，对于低强与高强混凝土试验前和失效后的强度损失有所不同。对低强混凝土（如C40），在荷载作用下对冻融失效后抗弯强度损伤的影响比较明显，当应力比为0.5时，经20次冻融循环强度损失已超过25%；而对高强混凝土（如C80）经500次冻融循环，应力比为0.5时强度损失仍在10%之内。因此应力比对混凝土失效时强度的影响为C40>C50>C60>C80。

（4）冻融与荷载双重因素作用下钢纤维与引气对混凝土损伤抑制的规律

1）钢纤维对双重因素作用下混凝土损伤的抑制过程与规律　混凝土的冻融破坏主要因冰冻引起膨胀力，当膨胀应力大于混凝土自身强度时则产生膨胀开裂而破坏，且具有典型的脆性特征。为提高不同等级混凝土抵抗冻融和荷载双重因素作用下混凝土抑制损伤的能力，并改变其脆性破坏形态，本项目研究在各等级混凝土中掺加了钢纤维。因钢纤维的掺入，限制了混凝土因冻融和荷载双重因素的作用引起的裂缝引发与扩展，抑制了混凝土因冰冻导致的体积膨胀。众所周知，在水泥水化和结构形成过程中，钢纤维能限制多种内部和外部原因引起水泥石的各种收缩，在受力过程中钢纤维又能抑制裂缝的引发和扩展，从而使强度、韧性和耐久性均得到提高与改善。尤其有益于在冻融与荷载双重因素作用下抑制各强度等级混凝土的损伤和失效。图10.3-34 a、b、c、d和图10.3-34a、b、c、d示出，当在C40、C50、C60和C80不同等级混凝土中掺入体积分数为1.5%的钢纤维后，对双因素作用下混凝土损伤程度有不同程度的抑制作用。图10.3-35a、b、c、d示出，C40的钢纤维混凝土因W/C较高，对于无荷载作用的试件的破坏形式主要表现为，由于钢纤维－水泥基界面强度低而形成的严重表面剥落，但经过一定冻融循环次数的表层损伤之后，由于混凝土内部钢纤维的约束损伤的作用，限制了混凝土结构的开裂和疏松，故与$V_f=0\%$的情况相比，损伤程度有明显降低。当应力比为0、0.1、0.25、0.5时，失效时的冻融循环次数比不加载时可提高一倍，分别在100次、60次、38次和28次试件破坏；对SFRC50而言，因掺入1.5%钢纤维，其抵抗荷载与冻融双重因素作用下混凝土损伤的能力又进一步提高。

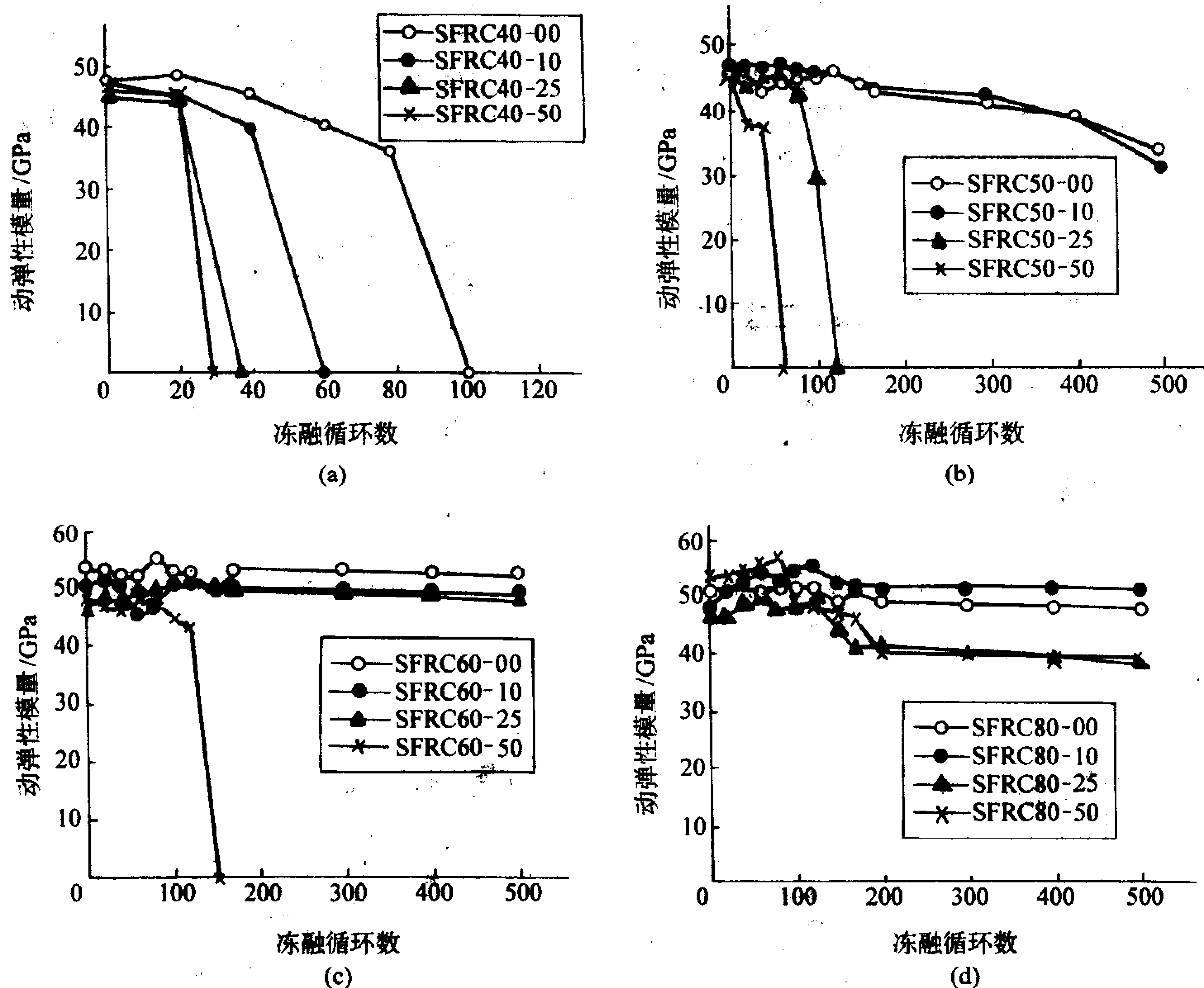


图10.3-34　冻融与荷载双重因素作用下钢纤维对抑制混凝土冻融损伤的影响规律

低应力比（0.1）时，经300次冻融循环后动弹性模量的下降仅有5%左右，当应力比为0.25和0.5时，SFRC50分别经120次和60次冻融循环后钢纤维混凝土才发生断裂，经100次和40次冻融循环后，动弹性模量损失为15%左右，与不掺钢纤维的情况相比，有大幅度的提高；对高强SFRC60和SFRC80而言，因高强度基体和纤维增强的双重作用，当应力比为0.5时，SFRC60直到破坏前动弹性模量损失约在10%左右，远低于SFRC40和SFRC50。对于SFRC80强度更高的钢纤维混凝土，可经受500次以上的冻融循环次数，且在低应力比下，动弹性模量几乎未变，当应力比为

0.5时，动弹性模量的损失仅有17%。SFRC80与C80相比，不仅在0.5的高应力比时具有更强的抵抗双因素作用的能力，更为重要的是当应力比为0.5时，冻融循环次数达500后仍有很大的潜力。而当应力比为0.5时，C80高强混凝土仅经120次冻融循环后就断裂。这一结果充分表明SFRC80比C80具有更高的韧性和更高的因静载和冻融双重疲劳因素作用下的抵抗能力，并呈多点开裂状态，避免了高强混凝土突然的脆性破坏。

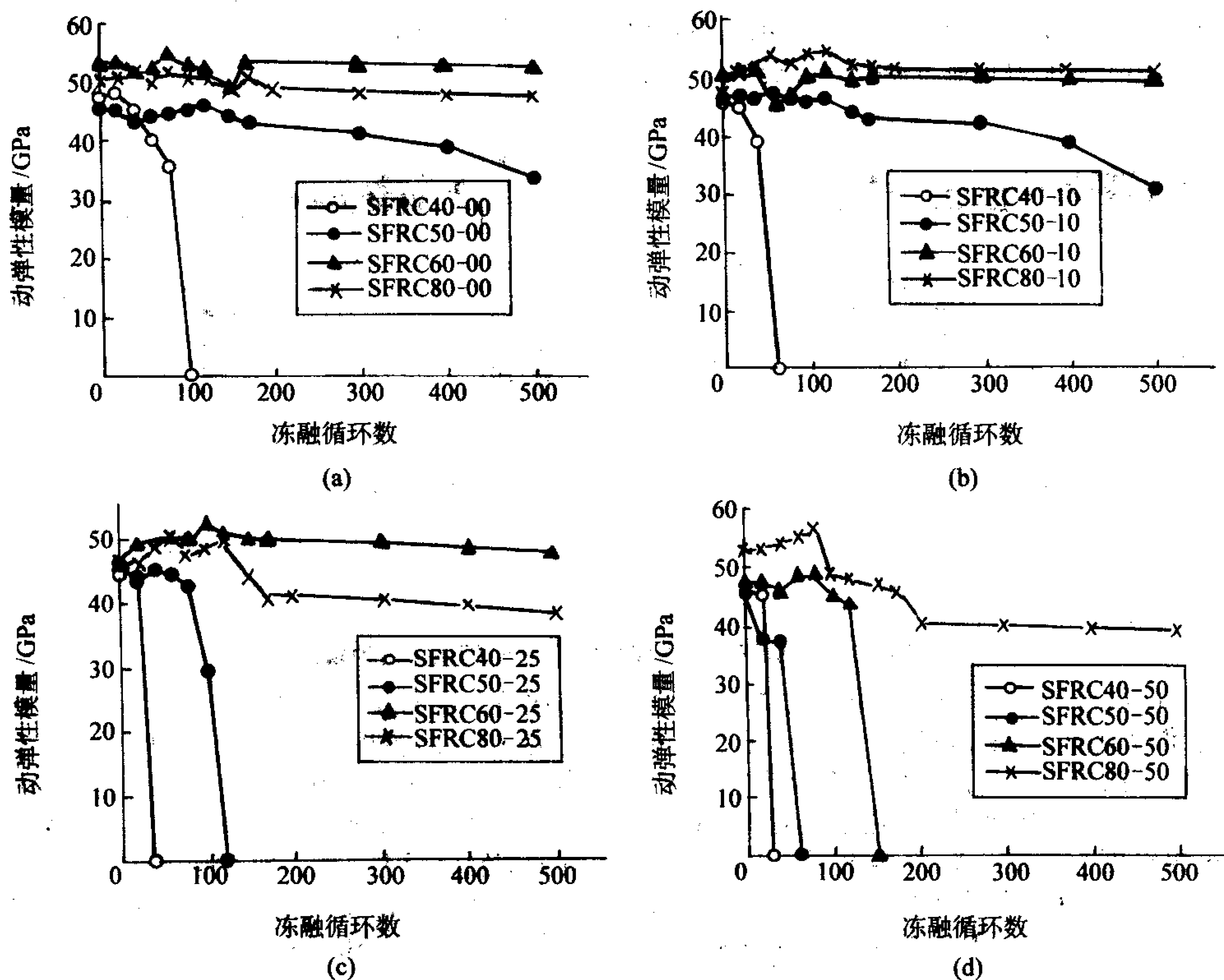


图 10.3-35 钢纤维对不同等级混凝土在不同应力比下抑制混凝土损伤的规律

综上所述，因钢纤维的掺入抑制了混凝土在双因素作用下的体积膨胀和裂缝引发与扩展，不同程度地缓和了各强度等级混凝土在双因素作用下的损伤与失效过程，与不掺纤维的情况相比抑制材料损伤的能力显著提高，且随应力比的增大损伤程度加剧，混凝土基体强度等级越低，纤维的作用越大。图10.3-36示出，不同等级混凝土和钢纤维混凝土在不同应力比下失效时的冻融循环次数，在双因素作用下随混凝土基体强度的提高，损伤程度下降，其规律是C80 < < < C60 < < C50 < C40，随应力比增大，损伤程度加剧，其规律是0.5 > > > 0.25 > > 0.1 > 0.0。当掺入钢纤维后各强度等级混凝土的损伤程度均有不同程度的下降，其下降规律是SFRC80 > > > SFRC60 > > SFRC50 > SFRC40，且对C80而言，不论掺与不掺钢纤维，当应力比为0、0.1、0.25，疲劳次数达500次时，均未达到失效程度，且有不同程度的抗双因素作用的潜力。SFRC50与C50相比，当应力比为0和0.1时，C50破坏时冻融循环次数均在50次以下，而SFRC50则达500次后仍未引起失效，充分显示了钢纤维抑制混凝土损伤的能力。

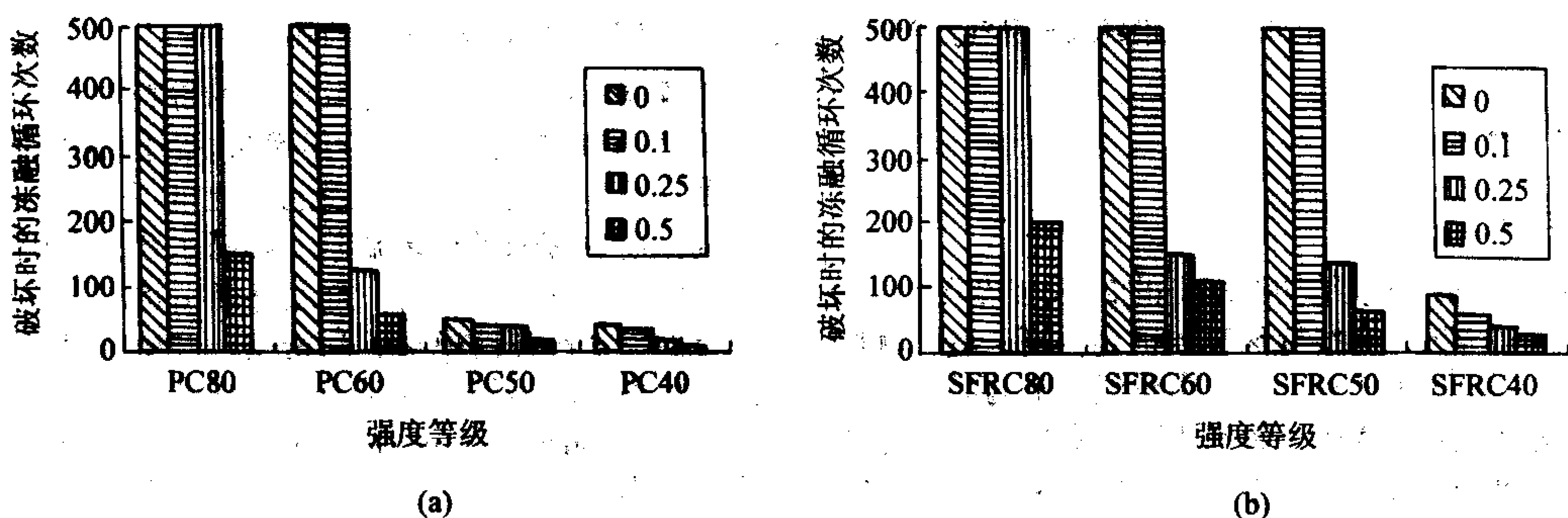


图 10.3-36 不同等级混凝土和钢纤维混凝土在不同应力比作用下的冻融循环次数

2）引气对双重因素作用下混凝土的损伤抑制与规律

在混凝土中掺入引气剂，可以产生均匀分布的微小气泡，这些微小气泡不仅隔离了外界水分的侵入，切断混凝土中毛细孔之间的联系，降低混凝土的吸水率，而且当混凝土中的水分因冰冻而引起膨胀时，气泡将成为一种特殊的“缓冲体”，降低了混凝土中的水在冰冻时产生的破坏力，即气泡有“卸压作用”，从而大大提高了在冻融与荷载双因素作用下各等级混凝土抑制损伤的能力。

图10.3-37所示，引气C60和引气C80混凝土（APC60和APC80）在双因素作用下的损伤规律。当应力比为0～0.25时，APC60在循环次数达300次以上时，动弹性模量基本上没有下降，当应力比为0.5冻融循环次数达450次时才发生断裂。对APC80而言，当应力比达0.5，动弹性模量的损失依然微小。表明引气混凝土与非引气混凝土相比，抗冻融与荷载双重因素作用下的能力有显著提高。特别在高应力比时抑制混凝土损伤的效果尤佳，如C60混凝土在0.25和0.5应力比下，分别在冻融循环120次和60次即发生破坏，而对于APC60在0.25应力比下，动弹性模量损失甚微，0.5应力比时要达450次冻融循环才引气破坏，因此引气不仅对混凝土冻融破坏有抑制作用，对冻融与荷载双因素作用下抑制混凝土损伤失效的作用也十分明显。

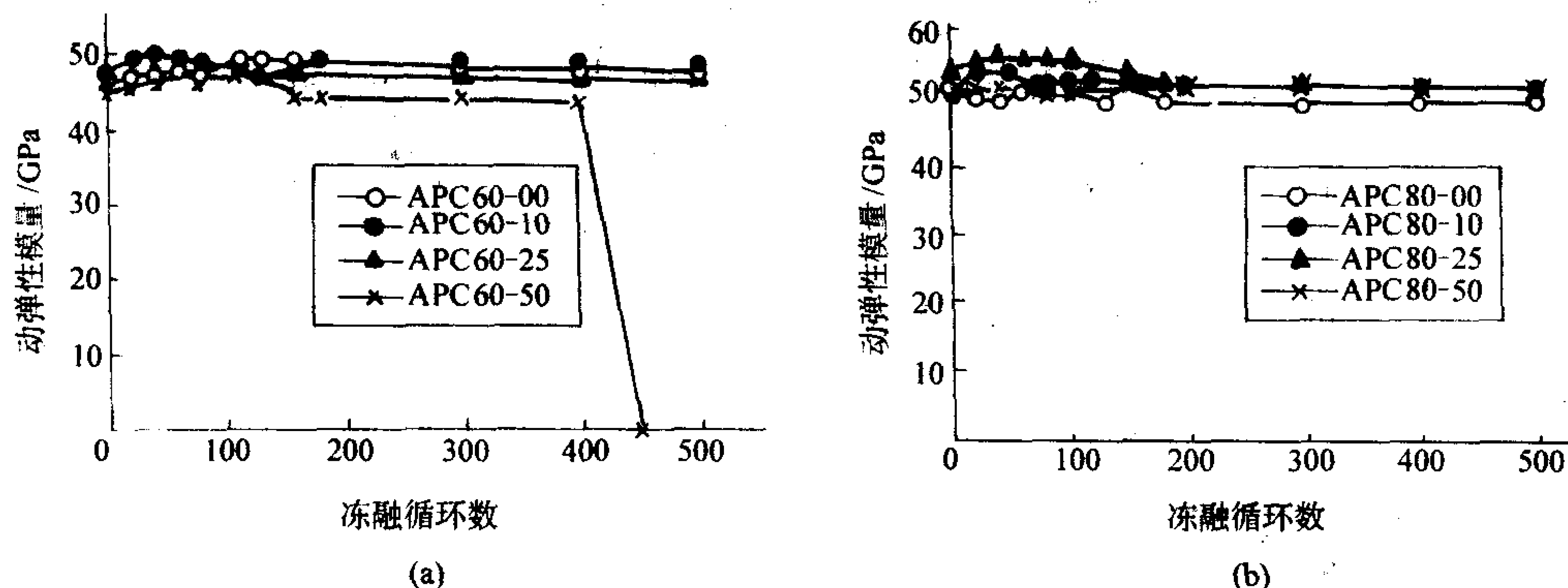


图10.3-37　引气对不同应力比下APC抑制损伤的规律

3）钢纤维与引气复合对双因素作用下抑制混凝土损伤的规律　引气钢纤维混凝土ASFRC是气泡的“卸压”和钢纤维的阻裂效应的两者的复合，从而产生正面的效应叠加。这一正面复合叠加效应对抑制在双因素作用下混凝土材料的损伤程度和失效过程将更为有效。图10.3-38示出，在应力比为0.25时，ASFRC60经500次以上冻融循环后，动弹性模量略有下降，但是在应力比为0.5时，动弹性模量随冻融循环次数的增加有一定的下降（约14%）。ASFRC80则在应力比为0～0.25范围内经500次以上冻融循环，动弹性模量基本不变。只有当应力比达0.5时，动弹性模量才有所损失，表明引气与钢纤维复合同单独引气或者单掺钢纤维相比有更好的抑制混凝土损伤，推迟混凝土失效的正面效果。

总结上述分析，当应力比不变，抑制混凝土损伤能力的顺序是：PC < SFRC < APC < ASFRC。

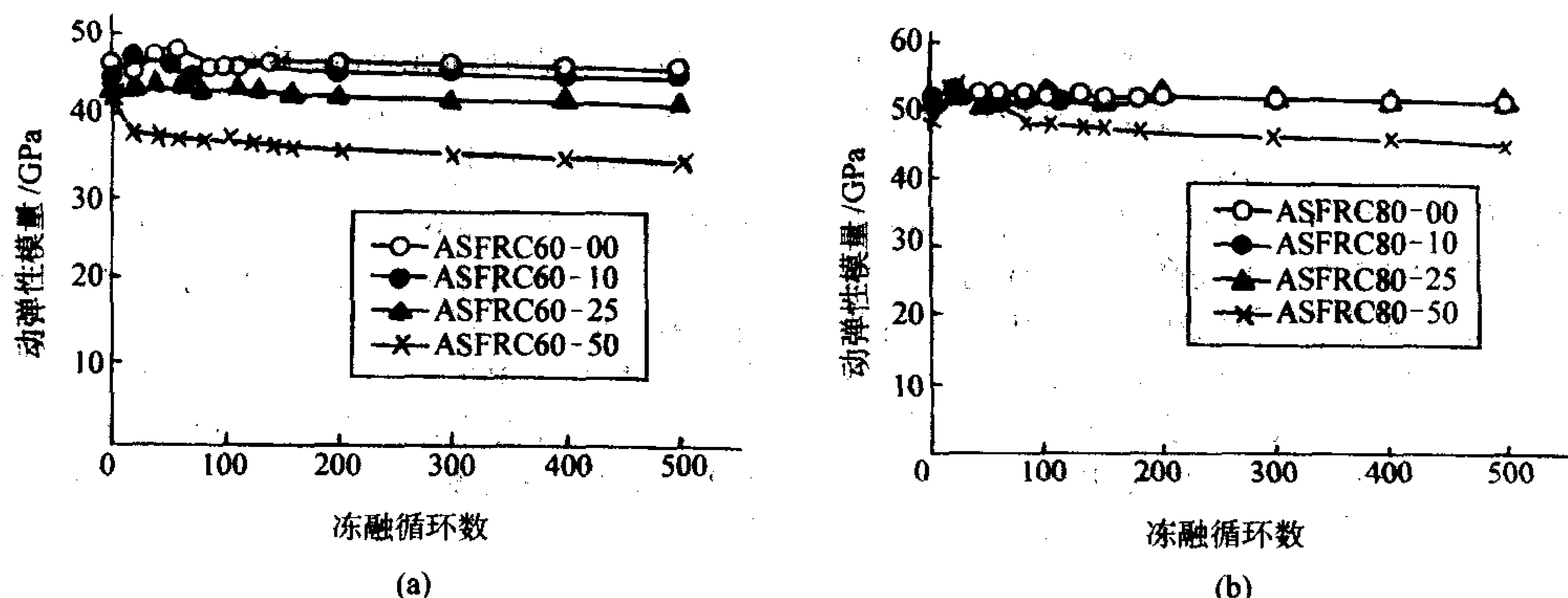


图10.3-38　钢纤维与引气复合对不同应力比作用下ASFRC抑制损伤的规律

5　特种混凝土

5.1　高性能混凝土

将近一个世纪以来，常规结构混凝土的28天强度在20～30 MPa之间，或达到35 MPa，有些特殊时候也会再高一些，就称为“高强混凝土”。在20世纪60年代，高强混凝土的强度在40 MPa以上，后来又提高到50 MPa，而且还不是常规生产，自80年代以后，在高层建筑及桥梁领域中，开始使用强度高得多的混凝土，如90 MPa、100 MPa、110 MPa，有时达到120 MPa，所有这些都是常规生产的。众多研究课题集中在高强混凝土方面，配制强度高的混凝土一时间成为人们的目标。

强度高出普通情况的混凝土称为“高强混凝土”（high－strength concrete，HSC），《高强混凝土结构技术规程》中定义的高强混凝土为：采用水泥、砂、石、高效减水剂等外加剂和粉煤灰、超细矿渣、硅灰等矿物掺合料，以常规工艺配制的C50～C80级混凝土。90年代初期，随着高强混凝土的应用不断广泛，人们发现，高强混凝土也不过是混凝土而已，而且高强度也带来了很多缺陷，如高水化热、脆性高更易开裂等。因此，在实际应用中重点逐渐由抗压强度转移到其他性质方面，如高弹性模量、高密度、高抗渗性、高抗冻性及抵抗其他各种环境侵蚀的能力，这样就提出了“高性能混凝土（high－performance concrete，HPC）”这样一个含义更广泛的概念。区别于传统混凝土，高性能混凝土把混凝土结构的耐久性作为首要的技术指标，目的在于通过对混凝土材料硬化前后各种性能的改善，提高混凝土结构的耐久性和可靠性。

目前多数学者还认为高性能混凝土必须是高强混凝土，但从目前取得的效果以及从工程安全性与安全使用期等要求来看，高强混凝土必须是高性能混凝土。因此高强混凝土应包括在高性能混凝土之中，而不是相反，单纯的高强混凝土

不一定具有高性能；受钢筋混凝土最小结构端面的限制往往也并不需要广泛采用高强混凝土。如果强调高性能混凝土必须在C50以上，则必然大大限制高性能混凝土的应用范围。大量使用钢筋混凝土的建筑物，如低层和多层房屋以及高层房屋的上层构件，如海工、水工尤其是在不利环境中的结构物，大体积混凝土等，对强度要求并不高（例如C30左右），但对耐久性要求却很高。高性能混凝土恰好能满足此要求，因此，高性能混凝土的含义正在进一步扩大，它是包括各种强度等级在内的、应用范围十分广泛的高耐久性混凝土，高性能混凝土现在已成为混凝土科学的发展方向。

5.1.1 高性能混凝土的性能

高性能混凝土是以耐久性为主要目标进行设计的混凝土，它以优异的耐久性为主要特性，具备良好的工作性，又有优异的力学性质与耐久性。

1）高性能混凝土拌合物的工作性能　高性能混凝土拌合物应具有良好的工作性。混凝土拌合物的工作性包括混凝土的稠度、可塑性和易修饰性。对于高性能混凝土来说，工作性还应包括良好的充填性、可泵性和稳定性（即抗泌水和抗离析性）等。

2）高性能混凝土的力学性能　对于高性能混凝土的强度，目前尚存在不同的看法，有的学者不强调强度，而强调混凝土的工作性能以达到耐久的目的，也就是说任何强度等级的混凝土都可具有高性能；有的学者认为混凝土的抗压强度在50 MPa以上才能是高性能混凝土。对于抗折强度，高性能混凝土抗折强度一般为抗压强度的1/7～1/10，与普通混凝土的折压比类似。

3）高性能混凝土的耐久性　高耐久性是高性能混凝土必需的性能，高抗渗性、良好抗冻性、抗碱-集料反应和抗腐蚀能力等几个方面是高性能混凝土必须具备的。

4）高性能混凝土的体积稳定性　混凝土凝结以后，由于种种原因产生的裂缝对混凝土的劣化起很大的促进作用，所以高性能混凝土必须具备良好的抗裂能力，也就是具备良好的体积稳定性。

5.1.2 高性能混凝土对原材料的要求

1）水泥　一般宜选用42.5强度等级以上的硅酸盐水泥或普通硅酸盐水泥生产高强高性能混凝土。所选用的水泥和外加剂之间应具有良好的适应性，即在搅拌、运输和浇筑过程中可以控制混凝土的坍落度损失，保持良好的工作性。并非所有的水泥用于高性能混凝土都具有相同的效果，水泥的细度、硫酸盐的溶解度、碱含量（Na_2O和K_2O）和C_3A的含量是关键的因素，但尚无明确的规律指导水泥的选用，应通过试配来选择水泥。

2）高效减水剂　用于高强高性能混凝土的高效减水剂应符合GB8076的要求，且在较低掺量时具有尽可能高的减水率（15%～25%）。同样的高效减水剂，在低水胶比高强高性能混凝土中的作用效果与在较高水胶比时有所不同，这与许多因素有关，如磺化程度、磺化位置、有效含固量、聚合物链长、聚合物交联程度、剩余磺酸盐和杂质等，各个生产厂的产品是不同的。配制高性能混凝土时，应通过试验选择与所用水泥适应性好的外加剂。高效减水剂与水泥之间存在适应性问题。水泥和外加剂之间适应性选择的原则是：在同一水泥中掺入几种高效减水剂，显示到达饱和点时高效减水剂掺量较少，并且坍落度损失小的情况，减水剂与水泥适应性较好；反之，适应性不好，应改换水泥品种或高效减水剂的品种。

3）矿物外加剂　高性能混凝土常用的矿物外加剂品种有磨细的矿渣、粉煤灰、天然沸石以及硅灰等。矿物外加剂应根据配制高性能混凝土的技术要求选择其品种。

4）细集料　应选择质地坚硬、级配良好的河砂或人工砂，其细度模数应大于2.6，含泥量应小于1.5%，配制C80以上的超高强混凝土，其含泥量应小于1.0%。细集料的其他性能还应符合JGJ 52—92《普通混凝土用砂质量标准及检验方法》（GB14845建筑用砂）的规定。

5）粗集料　粗集料的选择是严格的，好的粗集料应具有高的抗压强度和相对粗糙的表面，级配良好的石灰岩、花岗岩、辉绿岩等碎石或碎卵石较为适用。岩石的立方体抗压强度应比所配制的混凝土抗压强度高20%以上。粗骨料的最大粒径不宜大于25 mm，配制C80以上的超高强混凝土时，粗集料最大粒径不宜大于20 mm，粗集料宜采用二级配。粗集料中针片状颗粒含量应小于5%，不得混入风化颗粒，含泥量应小于1%，配制C80级以上混凝土时，含泥量不得大于0.5%。粗集料的其他质量指标应符合JGJ 53—92《普通混凝土用碎石或卵石质量标准及检验方法》（GB14846建筑用碎石和卵石）的规定。

6）水　高性能混凝土的拌合用水应符合JGJ63—89《混凝土拌合用水》标准的要求。

7）碱含量　当混凝土处于潮湿环境条件且集料有碱活性时，为防止碱-集料反应，应采取措施，确保混凝土中的总碱含量（$Na_2O\% + 0.658K_2O\%$）小于3 kg/m³。

8）氯离子含量　为了防止混凝土中钢筋锈蚀，混凝土中的氯离子含量不得大于水泥用量的0.2%，在潮湿环境或有侵蚀性离子条件下，氯离子含量不得大于水泥用量的0.1%，预应力混凝土，氯离子含量不得大于水泥用量的0.06%。

5.1.3 矿物掺合料对高性能混凝土性能的影响

在配制混凝土时加入较大量矿物细掺料，可降低温升，改善工作性，增进后期强度，并可改善混凝土的内部结构，提高抗腐蚀能力，是高性能混凝土不可缺少的组分。矿物细掺料在高性能混凝土中的作用主要有如下几部分。

1）改善新拌混凝土的工作性和抹面的质量　混凝土提高流动性后很容易引起离析和泌水，使新拌混凝土体积不稳定。掺入矿物细掺料的高性能混凝土则有很好的黏聚性。需水量小的细掺料（如磨细矿渣、Ⅰ级粉煤灰）还可进一步降低混凝土的水胶比而保持良好的工作性。硅灰的需水量大，但掺量不超过5%时，对混凝土的流动性基本无影响，而混凝土的粘聚性则有所改善。

2）降低混凝土的温升　混凝土内部的大小取决于水泥用量、水胶比、构件尺寸、集料种类和用量等。为了使很低水胶比的混凝土有足够的流动性，就要用较多的水泥，则会产生较大的温升。掺入矿物细掺料后，由于水泥熟料相应减少，水泥水化总热量就会减少，从而可降低混凝土的温升。但是，掺入硅灰并不降低温升，而且温升反而稍有提前。这是超细的硅灰微粉在混凝土中反应很快造成的。磨细矿渣的比表面积过大时也会有这样的效果，这一点应引起注意。对需严格控制温升而又有强度要求的工程，可以将硅灰、磨细矿渣等较高活性的细掺料同粉煤灰、磨细石灰石粉、磨细石英砂粉等复合使用。

3）调整实际构件中混凝土的强度发展　掺入不同的矿物细掺料对混凝土的强度会有不同的影响。在相同的水灰比下，硅灰、沸石凝灰岩等在掺量合适时可以提高混凝土的强度，矿渣、粉煤灰等会使混凝土的早期强度降低，而后期强度却均有较大的持续增长。因需水量小还可以降低水灰比，故在达到相同坍落度的情况下，混凝土的早期强度实际上也不会下降。

4）提高抗化学侵蚀的能力，增强混凝土耐久性　当硅酸盐水泥混凝土处在有侵蚀性介质的环境中时，侵蚀性介质会与水泥石水化生成的$Ca(OH)_2$和C_3A水化物发生反应，逐渐使混凝土破坏。在混凝土中掺入矿物细掺料后，一方面，

由于减少了水泥用量，也就减少了受腐蚀的内部因素；另一方面，矿物细掺料的细微颗粒均匀分散到水泥浆体中时，会成为大量水化物沉积的核心，随着水化龄期的进展，这些细微颗粒及其水化反应产物填充水泥石孔隙，改善了混凝土的孔结构（通称作“微粉效应”），逐渐降低混凝土的渗透性，阻碍侵蚀性介质浸入。因此，掺入矿物细掺料可提高混凝土的耐久性。长期试验观察证明，掺入硅灰或矿渣的混凝土对硫酸盐、氯盐和海水的腐蚀有较好的抵抗能力。

5）不同品种矿物细掺料复合使用的“超叠效应”　不同矿物细掺料在混凝土中的作用有其各自的特点，有的是优点，有的是缺点。例如，硅灰等在混凝土中有增强的作用，但自干燥收缩大，需水量大，允许掺量有限，对混凝土温升没有降低的作用；磨细矿渣的需水量不大，对混凝土的强度有利，但自干燥收缩较大；掺粉煤灰的混凝土自干燥收缩和干燥收缩都小，而且需水量小，但抗碳化性能较差等等。根据复合材料的“超叠效应”原理，将不同种类细掺料以合适的复合比例和总掺量掺入混凝土，则可使其取长补短，不仅可调节需水量，提高混凝土的抗压强度，而且还可提高混凝土的抗折强度，减小收缩，提高耐久性。例如同时掺用硅灰和粉煤灰时，可用粉煤灰来降低需水量和减小自干燥收缩，而用硅灰来提高早期强度。

5.1.4　高性能混凝土的配制特点

配制高性能混凝土所用的原材料和配制普通混凝土是完全相同的，问题的关键仅仅在于掌握混凝土各组分的性质及它们之间相互作用的特定知识，也就是说，确定混凝土配合比就是确定混凝土中各原材料间的正确搭配，使混凝土以最低的造价来获得预期的性能。

高性能混凝土具有良好的流变性特性，不离析，不泌水，甚至可达自流密实的程度；在硬化过程中体积稳定，水化热少，温升低，冷却时温度收缩及干燥收缩小；硬化的混凝土具有致密结构和良好的耐久性。

不管是新拌状态还是硬化后，高性能混凝土的性能对原材料都很敏感，用于普通混凝土的配合比设计方法对高性能混凝土不适用。因此至今高性能混凝土配合比的确定仍主要依靠经验和试验。高性能混凝土配合比设计应首先考虑到混凝土的耐久性要求，结合施工工艺对拌合物工作性的要求、结构对强度的要求等因素来进行设计，并通过试配和调整，确认满足使用要求后，方可用于正式施工。

确定高性能混凝土配合比的关键在于降低水胶比以达到期望的强度，同时保证混凝土施工时具有满意的工作性，这样就必须掺加超塑化剂，没有它即使用了普通减水剂，拌合混凝土的用水量也不可能减少很多，同时混凝土也不会有良好的工作性能；另一方面，水泥用量也不能过高，因为会使混凝土硬化后，水化热高，体积稳定性差。通常高性能混凝土的水胶比［水/（水泥＋矿物外加剂＋膨胀剂）］应控制在0.38～0.25范围内，水泥用量不宜大于500 kg/m³，胶凝材料总量不宜大于600 kg/m³。矿物外加剂也是配制高性能混凝土必不可少的材料，它不但可以减少水泥用量，改善混凝土拌合物的工作性，降低成本，在改善混凝土结构物的耐久性方面，如降低水化热、提高密实，减小收缩、提高混凝土体积稳定性，也能收到意想不到的结果。高强高性能混凝土中矿物外加剂等量取代水泥的掺量范围通常为：磨细矿渣≤50%；粉煤灰≤30%；硅灰≤10%；磨细天然沸石≤10%；复合矿物外加剂≤50%。

5.1.5　高性能混凝土的施工

与普通混凝土相比，高性能混凝土的生产和施工并不需要特殊的工艺，但是在工艺的各环节中普通混凝土不敏感的因素，高性能混凝土却会很敏感，因而需要更严格地控制和管理。尤其是在工地现场施工时，包括试配、原材料管理、搅拌、浇筑、振捣成形、拆模养护等问题，需要特别强调，建立起一整套合理的、比普通混凝土更严格的施工制度，以保证高性能混凝土的施工质量。

5.2　防辐射混凝土

防辐射混凝土是一种能够有效防护对人体有害射线辐射的新型混凝土，也可称为防射线混凝土、屏蔽混凝土、原子能防护混凝土、核反应堆混凝土等。因为该混凝土的表观密度比普通混凝土大（2 700～5 500 kg/m³），因此又称之为重混凝土。

防辐射混凝土的研制和应用是随着原子能工业和核技术的发展应用而发展起来的。近二十几年来，核技术不仅用于国防建设，而且已大量渗透到工业、农业、医疗等各个领域，如核能发电、同位素在工业上的应用、医疗检测及药物制造、核废料的封固等等。在生产应用过程中，如何防止核辐射产生的各种射线对人体的危害，已经是核技术利用中的一个不可忽视的问题。

（1）辐射射线的分类

原子核辐射产生的射线可以分为两类。

1）粒子射线　包括α射线、β射线、中子射线。

α射线是带正电的氦原子核（He^{2+}）的粒子流。核中包含两个质子或两个中子，速度为光速的1/5。由于氦原子核质量很大，所以很容易被阻止，穿透力很小，几页书写纸即可吸收α射线。加之其在空气中射程只有几米至几十米，所以对生物的危害不大。

β射线是带负电或正电的电子流，其能量为1.4×10^4～1.3×10^6 eV，其穿透能力较α射线强，但因其带电荷小，在空气中射程也只有几米至几十米。厚度3 mm的铅板即能吸收2×10^6 eV的β射线，对生物危害也较小。

中子射线是不带电的电子流，按速度可分为快速中子、中速中子和慢速中子（热中子）。由于中子不带电荷，因此它在通过其他材料时不会像其他带电粒子射线那样与其他材料中的电场作用而被吸收。其中的慢速中子可以被其他材料中重元素的原子核俘获，而快速、中速中子碰撞到这些原子核时，由于能量大、速度快，难以被这些原子核俘获，只能因碰撞而使速度变慢，使能量降低。但同时又可能与某些物质的原子核相撞产生二次射线——γ射线。经研究发现，只有含轻元素如氢、硼等材料时才对快速中子有吸收作用而不产生二次γ射线。

2）电磁波射线　主要包括X射线、γ射线。

X射线也称伦琴射线，是波长为10^{-4}～10^{-6} cm的电磁波，能量一般为2.0×10^{-8} erg（注：1erg＝10^7 J），有较强的穿透力。用于人体胸部及骨骼透视造影检查的射线就是X射线，如对人体大剂量辐射，将对健康造成危害。

γ射线是波长10^{-12}～10^{-9} cm的电磁波，能量为6.6×10^{-7} erg，由于其波长短，能量大，所以穿透力极强，也会对生物造成很大的危害，而且比X射线危害更大。

所以在各种射线中，需要着重防护的是中子射线和γ射线。射线对生物体的危害是通过射线的生物学效应引起的。特别是穿透能力极大的γ射线，射到人体上时，迫使有机体组织中的原子与分子分离为正负离子。对人体健康造成极大的损害，严重的导致死亡。所谓防护就是使射线通过防护体后被大量吸收，使通过的射线在安全剂量范围之内。据测定，X射线、γ射线照射到人体上最大允许剂量为0.04～0.05 R/d（注：1R＝2.58×10^4 C/kg）。

迄今为止人类用于防护各种射线的防护材料有铅板、钢板、水和混凝土等。其中铅虽有较好的防护性能，但属于贵重金属，来源少、成本高。此外，铅有较大的徐变性，在较大的荷载作用下，不能被应用；用钢铁作防护材料不好施

工；水虽对防护中子射线很有效，但所需厚度较大，水防护层难以定形，在构造处理上和管理上也较复杂。而混凝土既有较好的防护性能，材料来源也广泛，成本低，又便于施工，可以根据要求制成任何尺寸和形状的结构。所以，不少专家认为，在一切防止射线危害的材料中，综合技术经济效果最好的是混凝土。

(2) 防辐射混凝土的要求

1) 防γ射线要求混凝土容重要大，混凝土容重越大，防γ射线的效果越好。

2) 防护快中子射线时，要求混凝土中含轻元素。因为快中子射线与防护混凝土碰撞时要改变方向，损失能量。当被碰物体越轻，则快中子射线减速越明显。因此要求混凝土中最好含有较多的水（因水中有轻元素氢）、石蜡等慢化剂。

3) 防护慢速中子（热中子）射线时，要求混凝土中含硼。

4) 要求混凝土热导率大、热膨胀和干燥收缩小。

吸收射线的混凝土温度要升高，并在混凝土内部产生温度梯度而产生热应力，为使热应力减小，应使混凝土的热导率大，热膨胀和干燥收缩小。

根据上述分析可知，防护γ射线和中子射线对混凝土的要求是不同的。前者要求容重大，后者要求含水多（含水量约在200 kg/m^3）及含一定的轻元素。当需要同时防护γ射线和中子射线时，可将混凝土制成容重大、保持一定的含水量和轻元素的防辐射混凝土。如采用保水性好的水泥，使用含结合水多的重集料或掺加硼等外加剂，也可在重混凝土（如钢铁集料混凝土）的外表层涂以石蜡或另加防护水层。因此，制备防辐射混凝土时应对原材料进行有针对性的选择。

5.2.1 防辐射混凝土的原料组成

(1) 水泥

原则上应选用相对密度较大的水泥，以增加水泥硬化后的防辐射能力。因为所有的水泥水化产物都含有结晶水，因此都能起到一定吸收快速中子的作用。具体水泥品种的选择应视工程的需要而定，一般的防辐射工程可以采用硅酸盐水泥、普通硅酸盐水泥，但体积较大的混凝土构筑物应选择水化热较小的水泥。因为大体积混凝土中如水泥水化热高，水化热温升引起的应力破坏产生的裂纹不仅影响混凝土的强度，而且影响其防辐射能力。对于有耐热要求的混凝土构筑物，如核反应堆的防护构筑物，则应选用耐热性较好的水泥，如矾土水泥。

如果要配制对射线防护要求很高的水泥，也可选用一些专用特种水泥，如含重金属硅酸盐（硅酸钡、硅酸锶）、水泥及含铁较高的高铁硅酸盐水泥（$C_4AF \geqslant 18\%$）。

(2) 集料

选择合适的集料是配制防辐射混凝土的关键，原则上防辐射混凝土的集料应是一些高密度的材料。

1) 常用集料的品种

① 重晶石。其主要成分为$BaSO_4$，密度为4.3～4.7 g/cm^3。可配制出表观密度3 200～3 400 kg/m^{3}的混凝土，但重晶石抗冻性较差，且热胀系数也较大，因此不能用于寒冷冰冻的环境和温度变化大的环境。用于防辐射混凝土的重晶石中，$BaSO_4$含量应大于80%，且不得有风化现象。

② 铁矿石类集料根据含氧化铁的形态不同可分为褐铁矿（$2Fe_2O_3 \cdot H_2O$）、磁铁矿（Fe_3O_4）及赤铁矿（Fe_2O_3）等，其中赤铁矿密度最高达5.0～5.3 g/cm^3，是一种优良的防辐射混凝土集料。其次是磁铁矿（4.9～5.2 g/cm^3），最小的是褐铁矿（3.2～4.0 g/cm^3），用于防辐射混凝土的铁矿或Fe_3O_4中Fe_2O_3含量应大于或等于75%。

③ 铁质或钢质集料常用的有废钢铁、各种钢球、钢段、铁砂、铁屑等。由于钢铁具有比其他矿物集料更高的密度，制成混凝土后可以有效地对X射线、γ射线进行防护，但由于钢铁质集料基本不含结合水或其他能吸收快中子的轻元素，因此，在配制防辐射混凝土时不能全部用铁质材料作集料，而应与其他含结合水的集料按一定比例共同做集料。一般情况下，铁质集料不超过全部集料的50%。

④ 含硼集料。为增强抗中子射线的能力，可在集料中掺一些对快中子射线有较强吸收能力、含有较多结晶水或含有硼元素的集料，如白硼钙石（$CaO \cdot B_2O_3 \cdot 16H_2O$）、钠硼钙石（$Na_2O \cdot 2CaO \cdot B_2O_3 \cdot 16H_2O$）、蛇纹石（$3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$）及含硼<2%的硅藻土。

2) 集料的粒径　粗集料最大粒径$D_{max} \leqslant 40$ mm，同时要满足钢筋间距、构件截面尺寸的要求。细集料平均粒径应为1.0～2.0 mm。

3) 集料的级配

① 粗集料的级配最好符合表10.3-29的要求。

表10.3-29　粗集料级配要求

项目	筛余尺寸				
	5 mm	10 mm	20 mm	30 mm	40 mm
筛余/%	100	60～80	30～70	10～30	0～5

② 细集料的细度模数M_x应为2.9～3.7（相当于普通混凝土用砂中的中粗砂）。

(3) 掺合料

为进一步加强防辐射混凝土的抗射线能力，在施工时还可以掺加一些对射线有特殊作用的掺合料。目前主要有硼和锂化合物的粉粒料。硼化物除前述可用作细集料的白硼钙和钠硼钙石外，还有硼砂粉，含硼的碎玻璃粉等。但如将硼化合物粉作掺合料会引起水泥的缓凝，因此应控制掺量，也可用硼化合物粉制成涂料，涂于防辐射混凝土构筑物的表层。

锂化物主要有硫酸锂（$Li_2SO_4 \cdot H_2O$）和硝酸锂[$Li_2NO_3 \cdot 3H_2O$]等，其作用与硼化合物相同，但价格较贵。

5.2.2 防辐射混凝土的配合比设计

(1) 设计原则

防辐射混凝土配合比设计应同时满足以下3个要求。

1) 具有吸收X射线、γ射线及中慢速中子所必需的密度。

2) 具有吸收快速中子所必需的H、B、Li等元素的量（H元素可以从结合水的数量来考虑）。

3) 性能和施工所需要的工作性。

(2) 配合设计步骤

防辐射混凝土配合比设计步骤与普通混凝土配合比设计步骤基本上相同。但由于防辐射混凝土性能要求的特殊性，对一些技术参数的选择有一些特殊要求。

1) 计算配制强度

$$f_{cu,o} = f_{cu,k} + 1.645\lambda\sigma \qquad (10.3\text{-}44)$$

式中，$f_{cu,o}$为配制的混凝土强度，MPa；$f_{cu,k}$为设计的混凝土强度标准值，MPa；σ视施工管理水平一般为3.0～6.0。

2) 确定W/C　对于粗集料的普通碎石、贫重晶石、磁铁矿混凝土以及褐铁矿砂加钢铁块混凝土，其水灰比按下式计算。

$$\frac{W}{C} = \frac{0.55 f_{ce}}{f_{cu,o} + 0.275 f_{ce}} \qquad (10.3\text{-}45)$$

式中，$f_{cu,o}$为混凝土强度等级，MPa；f_{ce}为水泥强度等级，MPa。

对于粗集料为富铁矿、褐铁矿混凝土、褐铁矿砂、重晶石粗集料混凝土以及普通砂和铁质集料混凝土，其水灰比可按式（10.3-46）计算。

$$\frac{W}{C}=\frac{0.45f_{ce}}{f_{cu,o}+0.30f_{ce}} \tag{10.3-46}$$

重混凝土粗集料密度较大，为了避免产生分层离析现象，建议采用坍落度 10~30 mm 的低流动性拌合物或工作度为 30~60 s 的干硬性拌合物。

对于不同流动性混凝土，其用水量列于表 10.3-30。

表 10.3-30　防射线重混凝土每立方米用水量

集料		低流动性混凝土/kg	干硬性混凝土/kg
细集料	粗集料		
褐铁矿	褐铁矿	280~290	
褐铁矿 褐铁矿 褐铁矿	磁铁矿 铸铁 重晶石	225~235	220~230
重晶石 普通砂 普通砂	重晶石 铸铁 普通碎石	180~195	145~170

3）计算水泥用量 C_0　水泥用量按 $C_0=W_0/(W/C)$ 求得。

4）计算集料用量 G_0 及 S_0　按规定的防射线重混凝土表观密度计算集料用量，规定的表观密度列于表 10.3-31 中。每立方米混凝土的粗细料用量按式（10.3-47）计算。

$$S_0+G_0=\gamma_{ch}-W_0-C_0 \tag{10.3-47}$$

式中，S_0 为 1 m^3 混凝土细集料的用量，kg·m^{-3}；G_0 为粗集料的用量，kg·m^{-3}；γ_{ch}为重混凝土规定表观密度，kg·m^{-3}；W_0 为用水量，kg·m^{-3}；C_0 为水泥用量，kg·m^{-3}。

表 10.3-31　防射线重混凝土规定表观密度

名称	混合料组成	表观密度/kg·m^{-3}
褐铁矿混凝土	水泥、褐铁矿砂、褐铁矿碎石	2 600~2 800
褐铁矿石+废钢混凝土	水泥、褐铁矿砂、废钢碎石	2 900~3 000
赤铁矿混凝土	水泥、普通砂、赤铁矿砂、赤铁矿碎石	
	水泥、普通砂、赤铁矿碎石	3 200~3 500
磁铁矿混凝土	水泥、磁铁矿砂、磁铁矿石	3 300~3 800
重晶石混凝土	水泥、重晶矿砂、重晶碎石	3 200~3 800
加硼混凝土	水泥、砂、碎石、碳化硼	
	水泥、硬硼酸钙石砂、重晶石	2 600~4 000

5）计算砂率　先按 $\Delta G=(1-\gamma_g/\rho_g)\times100\%$ 计算粗集料的孔隙率，然后按式（10.3-48）计算

$$S_p=K\Delta G\gamma_s/(\gamma_g+\Delta G\gamma_s) \tag{10.3-48}$$

式中，S_p 为砂率，%；K 为拨开系数，取 1.1~1.3；γ_s 为砂子堆积密度；γ_g 为石子堆积密度；ρ_g 为石子视密度。

6）计算粗细集料用量

细集料　$S_0=(S_0+G_0)\ S_p$　(10.3-49)

粗集料　$G_0=(S_0+G_0)-S_0$　(10.3-50)

7）试拌校正　按照以上计算的混凝土配合比进行试拌，如果所拌制的混凝土拌合物的容重不大于规定值的 10%，则采用此配合比作为试拌拌合物的配合比；若大于规定值的 10%，则需调整粗集料的用量，再进行试拌。对于防辐射混凝土，其试拌拌合物的容重不允许小于混凝土规定的容重值。

试拌几组混凝土拌合物，制成相应的试件和采用相应的试验方法，测定它们的干硬度（或坍落度）、强度和容重，按容重修正每立米混凝土材料用量。在测定干硬度或坍落度时，应观察是否存在砂子过多或过少现象，在不使混合料性能变坏的条件下，砂率尽可能小一些，以保证混凝土的流动性。

各种防辐射混凝土的配合比应根据设计要求通过试验确定。

5.2.3　防辐射混凝土的施工

防辐射混凝土在施工时（搅拌、运输、灌注、成形）要切实注意施工管理，确保密度较大的重集料不离析，特别应注意以下几点。

1）搅拌机和运输设备里的混凝土数量不宜过多，应根据混凝土表观密度的增大而相应减少数量。

2）模板要坚固牢靠，保证在混凝土自重或较大的侧压力下不发生损坏和变形。

3）注意不得产生重集料的离析，尤其是在运输和浇筑时要特别重视。

4）对结构较复杂的防护结构或在施工时必须分层浇筑的防辐射混凝土，应采用灌浆混凝土方法施工，其方法对于克服集料下沉现象效果较好。

5）施工大体积的防辐射混凝土，为保证质量，要采取相应的导温措施，以防止水化热温升过高而造成混凝土产生裂缝。

6）要加强养护。不同的养护条件（温度、湿度），混凝土中水泥水化产物将有所不同，其结合水也有差别，这将直接影响防辐射混凝土对中子射线的防护，正确的养护是浇筑后 7 天内应保证混凝土养护温度不低于 10℃，相对湿度不低于 90%，7~28 天内不能受冻害，相对湿度不低于 80%。

5.3　聚合物混凝土

聚合物混凝土是由有机聚合物、无机胶凝材料、集料有效结合而成的一种新型混凝土材料的总称。聚合物混凝土克服了普通水泥混凝土抗拉强度低、脆性大、易开裂、耐化学腐蚀性差等缺点，扩大了混凝土的使用范围。

通常将含聚合物的混凝土材料分为三种类型：①聚合物改性混凝土，简称 PMC。②树脂混凝土，简称 PC；③聚合物浸渍混凝土，简称 PIC。以下分述之。

5.3.1　聚合物改性水泥混凝土（PMC）

聚合物改性水泥混凝土是指将高分子聚合物加入新拌水泥混凝土或砂浆中，从而制得的性能明显改善的复合材料。加入高分子材料后，水泥混凝土或砂浆的许多性能（如强度、变形能力、黏结性能、防水性能、耐久性能等）都会有所改变，改变的程度与聚合物种类、聚合物本身的性质、聚灰比有很大关系。由于聚合物混凝土制作简单，利用普通混凝土的生产设备就能生产，实际应用也较多。聚合物改性砂浆简称 PMM。

（1）聚合物改性水泥混凝土用聚合物

用于水泥混凝土改性的聚合物主要有四类：水溶性聚合物、聚合物乳液（或分散体）、可再分散性聚合物胶粉和液体聚合物。

1）水溶性聚合物　水溶性聚合物主要用来改善水泥混凝土的工作特性，可以以粉末或水溶液的形式使用。当以粉末形式使用时，一般先将其与水泥和集料进行干混，然后再加水泥进行湿拌。使用粉末状水溶性聚合物时，应选择易于在冷水中溶解的品种。水溶性聚合物可以提高水相的黏度，对于大流动性的混凝土，能提高其稠度而避免或减轻集料的离析和泌水，但又不会影响其流动性。另外，水溶性聚合物还会形成一层极薄的薄膜，从而提高砂浆和混凝土的保水

性。

2）聚合物乳液（或分散体） 聚合物乳液通常是将可聚合单体在水中进行聚合而获得，乳液中聚合物粒子很小，直径为0.05～5 μm。根据乳液中粒子所带电荷的类型将其分为三类：阳离子型乳液（粒子带正电）、阴离子型乳液（粒子带负电）和非离子型乳液（粒子不带电）。水泥混凝土中最常用的聚合物乳液有丙烯酸酯乳液、丁苯胶乳、氯丁胶乳、乙烯－醋酸乙烯共聚物、聚醋酸乙烯酯乳液等。

3）可再分散性聚合物胶粉 可再分散性聚合物胶粉一般是由聚合物乳液经喷雾干燥而成，具有很好的干流动性，在水中很容易重新乳化而得到聚合物乳液，其中聚合物粒子直径为1～10 μm。也可将分别用聚合物胶粉与水泥和集料一起干混，然后再加水湿拌，在湿拌时，聚合物胶粉便重新分散。

4）液体聚合物 为形成聚合物与水泥凝胶互穿的网络结构，将液体聚合物用于水泥砂浆和混凝土改性时，必须使用能在水状态下固化的系统，且聚合物的固化反应和水泥的水化应同时进行。这种结构能使集料黏结更为牢固，还提高了砂浆和混凝土的性能。

与聚合物乳液改性相比，使用液体聚合物时聚合物的用量要更多，因为聚合物不亲水，分散不易。所以目前用液体聚合物改性比其他类型聚合物要少得多。

（2）聚合物改性水泥混凝土和砂浆的性能

聚合物改性混凝土和砂浆的性能较普通水泥混凝土和砂浆有很大的改善。性能改善的程度受众多因素的影响，如聚合物的性能、类型、聚灰比、水灰比、引气量、养护条件等。

1）新拌聚合物改性混凝土和砂浆的性能

① 减水性和流动性（或坍落度） 由于聚合物颗粒、引入的空气滚珠效应和乳液中表面活性剂对水泥颗粒的分散作用，水泥混凝土改性用乳液有较好的减水性，使得混凝土和砂浆的和易性大大改善。因此，在规定的流动度下，加入聚合物乳液可减少用水量，减水率随着聚合物用量（聚灰比）的提高而提高。当水灰比不变时，随聚灰比的提高，流动性增大。要达到预定的流动性，其所需的水灰比会随聚灰比的增大而降低。这一作用对提高混凝土早期强度及降低混凝土的干缩具有重要的作用。

② 保水性、泌水和离析 由于聚合物乳液本身亲水的胶体特性和所形成的聚合物膜的填充及封闭效应，使得乳液改性的混凝土与普通水泥混凝土相比，有很好的保水性。保水能力与聚灰比有关，良好的保水性对于提高干养护条件下的长期性能及在高吸水性基底上施工的砂浆和混凝土是有益的。聚合物乳液本身亲水的胶体物性及减水效应还可减小砂浆和混凝土的泌水和离析现象，这有益于提高混凝土和砂浆均质性。

③ 含气量 由于乳液中表面活性剂的使用，会在砂浆和混凝土中引入大量气泡。少量气泡对流动性和抗冻融性是有益的，但过多的气泡会降低混凝土的强度。聚合物改性水泥砂浆中的含气量较高，通常采用合适的消泡剂，使其含气量大幅度降低。

④ 凝结时间 聚合物改性的混凝土和砂浆的凝结时间通常比普通混凝土和砂浆要长，延长的程度与聚合物的类型和聚灰比有关。聚灰比增加，凝结时间有延长的趋势。

2）硬化聚合物改性混凝土和砂浆的性能 由于聚合物与水泥形成互穿网络结构，堵塞了砂浆内部的孔隙，强化了作为胶结料的水泥硬化体，加强了集料与胶凝材料之间的黏结，因此，硬化后的聚合物水泥混凝土和砂浆的各种性能都比普通水泥混凝土有所改善。

① 强度 与普通水泥混凝土和砂浆相比，影响聚合物改性混凝土和砂浆的强度的因素更多，除影响普通水泥混凝土和砂浆性能的因素（如水灰比、灰砂比、养护条件、测试方法等）外，还受聚合物本身性能、聚灰比等因素的影响。

聚合物品种不同，本身的性能也不同，对改性混凝土强度的影响变化也不同。弹性胶乳有使抗压强度下降的趋势，而热塑性树脂乳液有使抗压强度提高的倾向。同一种聚合物乳液，其共聚物中单体含量的不同对强度也有不同的影响。

聚灰比不同对混凝土和砂浆的强度影响也不同。一般来说，聚合物水泥混凝土的抗弯、抗拉及抗剪强度均随聚灰比的增加而有所提高，其中以抗拉及抗弯强度的增加更为显著。而抗压强度有时呈现上升或下降的趋势，下降的原因被认为是聚合物的弹性模量比水泥石低，当复合体受压时起不到刚性支撑作用。聚合物的刚性提高时，则抗压强度可随聚灰比提高而提高。

养护条件对强度也有影响，对聚合物水泥混凝土和砂浆，理想的养护条件是：早期湿养护以促进水泥水化，而后进行干养护，以促进聚合物成膜。

② 黏结性 与普通混凝土相比，有机聚合物不仅可以改善水泥砂浆的内聚强度及水泥浆与集料之间的黏结力，而且乳液改性砂浆（混凝土）对各种基材的黏结强度均得到提高，黏结强度随聚灰比的提高而提高。同时也受基底材料性质的影响。这种性质使得这种材料很适用于老混凝土的修补及表面涂层。

③ 韧性和弹性模量 聚合物改性砂浆韧性比普通水泥砂浆要好得多，断裂能是水泥砂浆的2倍以上。聚合物的加入有效地阻止试件断裂时裂缝的形成和扩展，所以胶乳改性砂浆的断裂韧度、变形性能较水泥砂浆有很大提高。乳液性砂浆和混凝土的冲击韧度随聚灰比提高而增大，且弹性胶乳改性优于热塑性树脂乳液改性。

聚合物改性水泥混凝土和砂浆的弹性模量明显较普通水泥混凝土和砂浆下降，下降程度也与聚合物种类和聚灰比有关。通常聚灰比增大，弹性模量下降。

④ 密度及孔隙率 聚合物水泥混凝土和砂浆的平均密度取决于很多因素，但在其他因素相同的情况下，聚合物混凝土的密度与聚合物的用量（聚灰比）、聚合物类型、聚合物的性能（如表面活性的大小，引气量的大小等）有关。通常当聚合物含量增加时，聚合物混凝土的密度减小，这与空气引入量的增加有关。加入聚合物乳液引起材料内孔隙的重新分布，使孔隙率提高。因此聚合物水泥砂浆在（混凝土）密度下降的同时，孔隙变小并在整体中均匀分布。

⑤ 耐水性 由于聚合物填充了孔隙，使总的孔隙量、大直径孔隙量及开口孔隙量减少，使得聚合物混凝土的吸水性大大减小。聚合物种类不同的所制备的改性水泥砂浆吸水率的变化各不相同，聚醋酸乙烯乳液改性砂浆的耐水性最差，这跟乳液本身耐水性差有关。

⑥ 抗冻性、抗碳化性和耐候性 聚合物改性砂浆和混凝土中聚合物填充和封闭作用，使其吸水率大大下降，孔隙率降低，空气透过性降低。它的抗冻性、抗碳化能力以及耐候性都大大改善了。

⑦ 抗 Cl^- 渗透性 因为氯离子是随着水迁移的，聚合物改性混凝土良好的不透水性使其具有很好的抗氯离子渗透性。随聚灰比的提高，氯离子扩散系数降低。Cl^- 是影响钢筋锈蚀的重要因素，抗氯化物渗透对保护钢筋有十分重要的意义。

⑧ 耐化学介质性 聚合物改性砂浆和混凝土由于聚合物的填充作用和聚合物膜的密封作用使其耐腐蚀性提高。耐蚀性随聚灰比的提高而提高。主要可耐油和油脂，但不耐酸。

（3）聚合物改性砂浆和混凝土的应用

聚合物改性混凝土主要应用于以下几个方面。

1）修补材料　聚合物对旧混凝土有很好的黏结效果，因此，聚合物改性水泥砂浆最早用于修补混凝土结构。修补的情况包括裂缝、表面剥落、钢筋防腐保护等。

目前，聚合物改性水泥混凝土在国内的应用还是以聚合物改性水泥砂浆的形式用于修补、耐蚀防护材料为主。主要应用有：对混凝土的冻融剥蚀的修补；防水、防渗表面保护层；混凝土防碳化处理或碳化混凝土的修补；表面防侵蚀或侵蚀破坏的修补；混凝土一般裂缝的修补或混凝土伸缩缝的修补等。对修补工程的跟踪调查表明，修补层无开裂、不脱落、表面平整、修补效果良好。长期野外暴露后的试验结果表明，材料的力学性能基本不变，有的还有所增加，说明聚合物水泥砂浆耐久性好，适用于野外恶劣环境。聚合物水泥砂浆已在国内混凝土工程的修补中越来越多地得到应用。

2）用作黏结剂　聚合物改性水泥砂浆具有良好的黏结性能，因此，已用于黏结瓷砖、新旧混凝土之间的黏结等。

3）用于工业及民用建筑地面及路、桥铺面材料　用聚合物改性混凝土作道路面层具有良好的防水和耐磨效果，且具有较好的弹性、不易起灰。

4）用于防腐蚀涂层　由于聚合物改性砂浆的密实度显著提高，使其抗渗性能大为改善，吸水率降低，能有效阻止腐蚀介质的渗入，从而提高混凝土结构的耐腐蚀性。国内已有将聚合物改性水泥砂浆应用于化工车间（化学实验室）的地面、墙面、屋面板、高压引入管、钢筋混凝土防腐保护以及港口码头的钢筋混凝土海水池防腐保护层的应用实例。

5）用于表面装饰和保护　聚合物改性砂浆可直接作为建筑物墙面的装饰层，也可作为要进一步装饰用的找平层，还可用作各种结构的保护层，如隧道、地沟、坑道、管道、桥面板、训练场等的保护层。用作内外装饰层时，性能要求及聚灰比有所不同。

聚合物的加入改善了水泥砂浆的耐磨性、弹性，不易起灰，可用于家庭、商店、学校、医院、办公室、卫生间、工厂和车站。

除以上几方面外，聚合物改性砂浆和混凝土的应用还在不断的发展中。它还可作为防水材料用于结构防水；纤维增强的聚合物改性砂浆和混凝土具有更好的抗开裂性、更高的抗拉强度和耐磨性。

5.3.2　树脂混凝土（PC）

树脂混凝土是以合成树脂为胶结材料、以砂石为集料的混凝土。由于其胶凝材料仅用聚合物，所以也称纯聚合物混凝土。树脂混凝土与普通混凝土相比，具有强度高、抗冻性好、耐磨性、耐化学腐蚀、耐水性、电绝缘性好和易于黏结等优点。

（1）树脂混凝土的组成材料

1）胶结料　树脂混凝土所用的胶结料主要是各种树脂，目前最常用的有环氧树脂、不饱和聚酯树脂、呋喃树脂、脲醛树脂、甲基丙烯酸甲酯单体、苯乙烯单体等。其中以不饱和聚酯树脂对聚合物混凝土的固化控制较容易，且价格较低。采用甲基丙烯酸甲酯时，由于其黏度低，聚合物混凝土的和易性好，施工方便，其低温固化性能也较优良。

在选择胶结料时，应考虑的因素主要有：①树脂黏度较低，且可进行适当调整，便于同集料混合；②树脂硬化时间可适当调节，硬化过程中不会产生低分子物质及有害物质，固化收缩小；③树脂固化过程受现场环境条件（如温度、湿度等）的影响要小；④树脂与集料黏结性好；⑤树脂有良好的耐水性和化学稳定性，耐老化性能好，且不易燃烧；⑥在满足使用要求的前提下，尽可能采用价格低的树脂，以降低树脂混凝土的成本。

2）集料　树脂混凝土所用的集料与普通混凝土相同，且应满足如下要求：①集料要有一定的强度；②集料要干燥，含水率应在0.1%以下，以使集料能与树脂牢固地黏结。试验表明，树脂混凝土的强度随集料含水量的增加而显著下降，强度下降的原因主要是集料表面极易被水浸润，不同程度地形成水膜，严重地影响了集料与树脂之间黏结效果。另外，集料中含有水分，可造成树脂的不完全交联，甚至影响聚合反应的正常进行，从而导致树脂混凝土的强度显著下降，且硬化后的混凝土的收缩也随含水量的增加而增大；③集料要有一定级配和密实度，且表面吸附性小，以减少树脂的用量；④集料中不允许含有阻碍树脂固化反应的杂质及其他有害物质。

3）填充材料　配制树脂混凝土时为减少树脂的用量以降低成本，同时提高黏合力、强度、硬度、耐磨性、增加热导率、减少收缩率及膨胀系数，宜加入粒径为200目左右的粉状填料，如石英粉、滑石粉、玻璃纤维、玻璃微珠、粉煤灰、火山灰等。

4）增强材料　为了改善树脂混凝土的抗冲击韧性和抗裂性，可加入增强材料，它们主要是一些短纤维，如钢纤维、玻璃纤维、聚合物合成纤维、碳纤维等，它们在树脂混凝土中的增强作用及增强机理与在普通混凝土中是类似的。

5）添加剂　为了改善树脂混凝土的某些性能，可加入一些添加剂，它们主要有消泡剂、减缩剂、增塑剂、偶联剂、防老化剂、阻燃剂、固化剂等。消泡剂主要用来排出混合时包裹的空气；减缩剂是为了降低树脂固化过程中产生的收缩；增塑剂用于减小弹性模量和增加韧性；偶联剂是为了提高胶结料与集料界间的黏合力；防老化剂是用于防止树脂在紫外线的作用下产生老化；阻燃剂是为了提高树脂的阻燃性能；固化剂是为促进液态树脂固化而加入的一种添加剂。

（2）树脂混凝土生产工艺

由于树脂混凝土黏度很高，所以必须采用机械搅拌，搅拌时间比普通混凝土长，约3~4 min。搅拌时，先用搅拌机将树脂和固化剂预先充分混合，然后再与混合过的集料和填料进行强制搅拌。由于黏度高，搅拌中不可避免地会混进气体形成气泡，所以在抽真空状态下进行搅拌会更好。

树脂混凝土构件常用的成形方法有振动法、离心法、压轧法、挤压法等成形工艺。

树脂混凝土构件的养护有两种方式。一是常温自然养护。自然养护适用于大构件制品或形状复杂的制品。这种养护方式使树脂混凝土硬化收缩小，生产中由于不需加热设备，节省能源，成本较低。二是加热养护。加热养护多用于压缩成形和挤出成形的制品。这种方式不受环境温度的影响，但需加热设备，消耗能源，因而成本较高。

（3）树脂混凝土的性能

与普通混凝土相比，树脂混凝土是一种具有极好耐久性和良好力学性能的多功能材料。其抗压、抗拉、抗弯强度均高于普通混凝土，其抗冲击性、耐磨性、抗冻性、抗渗性、耐水性、耐化学腐蚀性能良好。

1）树脂混凝土的力学性能

① 强度　树脂混凝土的抗压强度一般在60~180 MPa之间。其数值取决于所用聚合物的类型和集料的尺寸、类型及级配等。树脂混凝土的抗弯强度受聚合物的种类影响，通常高度交联聚合物有更高的抗弯强度和弹性模量，也更倾向于脆性断裂。未增韧的树脂混凝土的抗弯强度为14~28 MPa或更高些。用柔性聚合物制作的树脂混凝土比用刚性聚合物制作的树脂混凝土有更好的韧性。树脂混凝土的抗拉强度一般用劈裂拉伸试验方法来测定，一般为10.3~17.2 MPa。树脂混凝土的抗剪强度一般为2~26 MPa，处于抗拉强度和抗压强度之间。

树脂混凝土对金属及非金属（如水泥混凝土、石材、木

材及其他材料）都有很好的黏结强度，树脂混凝土对钢的黏结强度为40～140 kg/cm^2，对混凝土的黏结强度为40～60 kg/cm^2。

② 弹性模量 树脂混凝土的弹性模量可以在很宽的范围内变化（柔性树脂4 GPa，刚性树脂系统40 GPa）。弹性模量与所用树脂黏结剂的种类（树脂本身的弹性模量和最大延伸率）及树脂含量有直接关系。弹性模量也随温度及主要应力状态不同而不同。

③ 抗冲击韧性及耐磨性 树脂混凝土的抗冲击性、耐磨损性优于普通混凝土，分别为普通混凝土的6倍和2～3倍。试验表明，加入纤维增强材料可进一步提高其冲击韧度。

2）树脂混凝土的物理化学性能

① 耐老化性 当聚合物受到紫外线照射和高温作用时会产生不同程度的老化，聚合物种类不同，老化程度也各异。因此，当树脂混凝土的使用环境将受到紫外线照射和高温作用时，应根据其耐老化性能来选用。使用树脂混凝土的建筑幕墙板和地下的公用设施构件在国外已经用了30多年，其使用性能仍没有降低。

② 吸水性、抗渗性、抗冻性 树脂混凝土的吸水率很小，一般不超过1%。这是因为新拌合的所有液体组分在固化时都聚合成为固体，不产生连通毛细孔，表面或近表面的不连续孔是在混合时或浇筑时由夹入的空气产生的，因此其抗渗性、抗冻性都很好。据报道，有试验者对树脂混凝土进行了1 600次冻融循环试验都没有发现质量损失。

③ 收缩性 树脂混凝土的收缩率是水泥混凝土的几倍到几十倍，因此在工程应用中经常发生树脂混凝土开裂和脱空等问题。树脂的聚合反应是放热反应，随温度升高其体积膨胀，当树脂混凝土硬化时，温度下降便产生收缩。树脂品种不同，收缩值不同。为降低收缩率，可通过添加热塑性高分子弹性体或加入减缩剂、适当增加填料量、降低固化过程的温度升高等方法减缩。

④ 热性能 树脂混凝土的热胀系数随聚合物的含量而变化，聚合物含量增加，热胀系数逐渐接近聚合物的数值。不同的树脂配制的混凝土热胀系数不同，可在（13～126）$\times 10^{-6}K^{-1}$之间变化，树脂混凝土的线胀系数通常是钢或硅酸盐水泥混凝土的1.5～2.5倍。这种性能对于与其他材料作刚性连接的树脂混凝土结构是很重要的。

对于有机聚合物来说，其性能受温度的影响较大，当温度升高到某一值时，高聚物由玻璃态转变为高弹态，对应的温度称为玻璃化转变温度（T_g），聚合物的力学性能发生突变。不同的聚合物玻璃化转变温度值有很大的差别。因此，在配制树脂混凝土时，应测量其在预计的高温和低温下的物理性能。对结构方面的应用来说，应规定热变形温度高于结构应用环境的预计最高的温度。

⑤ 耐化学介质性 大多数树脂混凝土都耐碱、酸和许多其他的腐蚀性介质的侵蚀，但不耐氧化性的酸和有机溶液。

（4）常用树脂混凝土和树脂砂浆

由于树脂混凝土的胶结料为纯聚合物，因此其性能与聚合物的品种、性能和用量有很大的关系。按胶结材料类型分，树脂混凝土主要有环氧树脂混凝土、不饱和聚酯混凝土、甲基丙烯酸酯混凝土、呋喃树脂混凝土等。其中不饱和聚酯树脂价格较便宜，是目前应用最多的品种。

1）环氧树脂（EP）混凝土和砂浆 环氧树脂具有胶接强度高、收缩率小、在很多化学介质中有好的稳定性、加工操作工艺简单等优点。用于树脂混凝土的环氧树脂通常是双组分的，一个组分是环氧树脂，另一个组分是固化剂，二者的比例一般按1:1或2:1的体积比混合，改变两个组分的比例会明显影响材料的力学和物理性能。环氧树脂混凝土可根据工程性质由用户按配方进行配制。

2）不饱和聚酯树脂混凝土和砂浆 不饱和聚酯树脂黏度小，常温能固化，浸润速率快，使用方便，耐酸、耐碱性较好，自身有一定的强度，价格低廉。以不饱和聚酯树脂为胶结剂，与砂石混合搅拌可制成不饱聚酯砂浆及混凝土，与普通水泥砂浆相比性能有显著提高，其抗冻性、抗气蚀性能也很好。

3）呋喃树脂混凝土和砂浆 呋喃树脂有优良的耐化学药品性能、较高的耐热性、良好的电绝缘性。以呋喃树脂为胶结剂的树脂混凝土比以环氧树脂为胶结剂的树脂混凝土及砂浆的抗磨损性好，但力学强度差。由于呋喃树脂使用酸性固化剂，故对碱性基面（如混凝土和金属基底）使用之前应以环氧涂料作隔离层。呋喃树脂较脆，涂于金属表面受外力冲击容易脆裂。另外，固化的呋喃是黑色的，所以限制了呋喃树脂的使用。

5.3.3 聚合物浸渍混凝土（PIC）

用有机单体浸渍混凝土并经聚合后形成的有机-无机复合混凝土称为聚合物浸渍混凝土。普通水泥混凝土是一种非均质多孔材料，由于其抗拉强度低，抗裂性差、抗渗性、抗冻性及耐腐蚀性也较差，使得其使用范围受到了限制，为克服以上缺点，将已硬化的混凝土用有机单体浸渍，然后再使其聚合成整体混凝土——即所谓的聚合物浸渍混凝土，这是改性的途径之一。聚合物浸渍混凝土减少了水泥混凝土的孔隙，因此其强度得到了提高，密实度得到显著改善，几乎不吸水、不透水，因而其抗冻性、抗渗性及耐化学侵蚀能力都大大提高。大量研究证明，聚合物浸渍混凝土是一种有发展前途的新型材料。但由于高分子材料价格昂贵及制备工艺对产品尺寸的局限，目前大都用于对强度和耐久性有特别要求的小型构件及一些混凝土结构表面的强化处理。

（1）聚合物浸渍混凝土的材料组成

1）基材 聚合物浸渍混凝土采用的基材主要是水泥混凝土，其中包括钢筋混凝土制品，其制作成形方法与一般混凝土预制构件相同，作为被浸渍的混凝土应符合如下要求：①有适当的孔隙，能被浸渍液浸填，聚合物浸填量随孔隙率增高而增加，而聚合物浸渍混凝土的强度又随浸填量的增加而增加，但成本也随之上升；②有一定的基本强度，能承受干燥、浸渍、聚合过程的作用应力，并不因搬动而产生裂缝等缺陷；③不含有溶解浸渍或阻碍浸渍液聚合的成分；④构件的尺寸和形状要与浸渍、聚合的设备相适应；⑤要充分干燥不含水分。

2）浸渍液 浸渍液的选择主要取决于聚合物浸渍混凝土的最终用途、浸渍工艺和制造成本等。在进行局部浸渍时要选用黏度较大的单体，进行完全浸渍时要选用黏度较小的单体。浸渍液可以由一种单体组成，也可由两种以上的单体组成。当采用加热聚合时，还需要加入引发剂和其他添加剂。用作浸渍液的单体应满足如下要求：①有适当的黏度，浸渍时容易渗入基材内部；②有较高的沸点和较低的蒸汽压力，以减少浸渍后和聚合过程中的损失；③经加热等处理后，能在基材内部聚合并与其形成一个整体；④单体形成的聚合物的玻璃化温度必须超过材料的使用温度；⑤单体形成的聚合物应有较高强度和较好的耐水、耐碱、耐热、耐老化等性能。

常用的单体及聚合物有苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯苯甲酯、不饱和聚酯树脂、环氧树脂等。

3）其他添加剂 根据浸渍液的种类不同，聚合反应类型不同，以及要求的黏度不同，还需加入相应的引发剂、固化剂、促进剂或稀释剂等添加剂。

（2）聚合物浸渍混凝土的制备工艺

聚合物浸渍混凝土的制备工艺主要为：基体（硬化的混凝土）干燥→抽真空→单体浸渍→聚合。

1）干燥　对基体进行充分的干燥，消除混凝土内孔隙中游离水，使聚合物能充分浸渍基体的孔隙对聚合物浸渍混凝土的强度和耐久性有很大的影响。一般采用常压下热风干燥的方法，干燥所用的温度和时间取决于基体的形状和大小。干燥温度一般控制在105～150℃之间。如果基体干燥不充分，单体在基体中的浸渍也就不充分，聚合物的浸填量低，浸渍的改性效果就差。

2）抽真空　抽真空的目的是将阻碍单体渗入的空气从混凝土中孔隙排除，以加快浸渍速率和提高浸填率。浸填率是衡量浸渍程度的重要指标，以浸渍前后的质量差与浸渍基材质量的百分比来表示。混凝土在浸渍前是否抽真空，应视浸渍混凝土的用途而定。高强度浸渍混凝土需采用抽真空处理，强度要求不高时可不采用抽真空处理。

3）单体浸渍　基体混凝土制品在常压或压力状态下浸渍在单体中，目的是使浸渍液渗入混凝土的孔隙与裂缝中。加压浸渍时混凝土中残留空气的影响大幅度下降，不但能提高浸渍速率，而且能提高浸渍量，增强浸渍效果。浸渍又可分为完全浸渍与局部浸渍两种。完全浸渍是指混凝土断面被单体完全浸透，可全面改善混凝土的性能和大幅度地提高强度。完全浸渍的浸填方式应采用真空-常压浸渍或真空-加压浸渍，并选用低黏度的单体。局部浸渍的深度一般在10 mm以下，主要目的是改善混凝土的表面性能，如耐腐蚀、耐磨、防渗等性能。局部浸渍的浸渍方式采用涂刷法和浸泡法或两种并用。

4）聚合　聚合就是使浸渍在基本中的单体通过一定的方式由液态单体转变为固态聚合物的过程。聚合的方法如下。①辐射法。即用辐射线照射，而不加引发剂，聚合时要选择合适的辐射量。辐射法属常温聚合，单体挥发损失较少；不需加入引发剂，单体可循环使用。但聚合速率较慢。对厚壁、异形的大件制品，射线不易透过，处理比较困难。②加热法。加入引发剂加热聚合。其特点是热源易得到，设备投资较少，使用方便。适于厚壁、异形的大件制品的处理。聚合速率较快。但聚合时温度高，单体挥发损失大；引发剂单体容易过早聚合，单体回收利用较困难。③化学法。不需辐射及加热，只用引发剂和促进剂引起聚合。常温聚合，单体挥发损失少，适于现场大面积处理。但引发剂和促进剂配比不适易过早聚合，含引发剂的单体回收较困难。

（3）聚合物浸渍混凝土的性能

1）强度　混凝土经聚合物浸渍后强度有大幅度的提高，提高的强度与基材的种类、性质及单体的种类和聚合方式有关。浸渍混凝土强度提高的主要原因是聚合物充填了混凝土内部孔隙和毛细管，包括水泥石的孔隙、集料的微裂缝、集料与水泥石之间接触裂缝等，从而增加了混凝土内部各相的黏结力，并使混凝土变得致密，聚合物所形成的连续网络大大提高了混凝土的强度，一般情况下，浸渍后的混凝土的抗压强度约为普通混凝土的3～4倍，抗拉强度约为2～3倍，抗弯强度约提高了2～3倍。

2）弹性模量　浸渍混凝土弹性模量比普通混凝土高，延性甚至比普通混凝土还差，原因是普通混凝土破坏时裂缝围绕着集料展开，而浸渍混凝土破坏时裂缝是穿过集料展开。特别在受拉时，聚合物浸渍混凝土无任何预兆就会破坏。可通过在浸渍单体里添加丙烯酸丁酯或添加钢纤维的办法来增加聚合物浸渍混凝土的延性，但前者可能使强度有所降低。

3）吸水率与抗渗性　普通混凝土的孔隙在浸渍之后被聚合物填充，混凝土的密实度大大提高。使得浸渍混凝土的吸水率、渗透率显著减小，抗冻性、抗渗性显著改善。

4）耐化学腐蚀性　浸渍混凝土对碱和盐类有良好的耐蚀稳定性，对无机酸的耐蚀能力也有一定的改善。

5）耐热性　温度对聚合物浸渍混凝土的各种性能均会产生影响，随着温度的升高，聚合物浸渍混凝土的抗压强度、弹性模量、泊松比等均有所下降。温度对聚合物浸渍混凝土性能的影响，随所用有机单体的种类不同而有所不同。聚合物浸渍混凝土处于高温时，聚合物就会产生热分解、冒烟，并产生恶臭气体和燃烧，强度和刚度急剧下降。因此，聚合物浸渍混凝土的使用温度是要受到严格的限制的。

5.4　纤维增强混凝土

纤维增强混凝土也称纤维混凝土，是以混凝土（或砂浆）作基材，以非连续的短纤维或连续的长纤维作增强材组合成的复合材料。由于在混凝土基体中均匀分散一定比例特定纤维，使混凝土的韧性得到改善，抗弯性和折压比得到提高。

纤维增强混凝土虽然在20世纪初的美国就有研究，但真正开始在工程中应用是20世纪60年代。1966年美国混凝土协会成立了纤维混凝土委员会（当时的纤维材料主要是钢纤维）。20世纪70年代，在钢纤维增强混凝土的基础上又研究开发了玻璃纤维增强混凝土、碳纤维增强混凝土等一系列新的纤维增强混凝土。并随着研究的深入，纤维增强混凝土在工程中的应用也越来越广泛，特别是应用在强度要求较高的大体积混凝土工程，抗折、抗拉强度要求较高及要求韧性较好的楼面混凝土柱、梁等结构混凝土工程及桩用混凝土，重要的设备底座，飞机场跑道等。

纤维增强混凝土分类方法较多，但最为常用的分类方法是按纤维种类分类。命名也是按纤维种类命名为“某纤维增强混凝土”或“某纤维混凝土”。目前应用比较广泛的有以下几种：

1）钢纤维增强混凝土；

2）玻璃纤维增强混凝土；

3）合成纤维增强混凝土（如丙纶纤维增强混凝土、尼龙纤维增强混凝土、维纶纤维增强混凝土、腈纶纤维增强混凝土、乙纶纤维增强混凝土等）；

4）天然纤维增强混凝土（如木纤维增强混凝土、竹纤维增强混凝土等）；

5）碳纤维增强混凝土；

6）混杂纤维增强混凝土（如钢纤维－乙纶纤维增强混凝土、钢纤维－维纶纤维增强混凝土、钢纤维－丙纶纤维增强混凝土、钢纤维－尼龙纤维增强混凝土、碳纤维－丙纶纤维增强混凝土等）；

7）高性能纤维增强混凝土（如注浆纤维混凝土、注浆网混凝土等）。

目前，纤维增强混凝土在应用中仍存在两方面的问题。一是生产过程中纤维不易在混凝土中均匀分散，缠绕成团。不仅影响了混凝土的性能，而且还影响了新拌混凝土的和易性。二是具有较好增强效果的一些纤维（如碳纤维等）价格较贵，增加了混凝土的成本。这些都是限制纤维增强混凝土进一步推广应用的重要因素。但随着研究的深入和相关技术（如纤维材料制造技术）的发展，纤维增强混凝土的优势将得到进一步发挥，应用也将会更广泛。

5.4.1　钢纤维增强混凝土

混凝土按其宏观力学行为是一种准脆性材料，随着强度的提高，其自身的脆性也相应增加。为了克服高强混凝土材料这一弱点，显著提高其韧性和延性，防止高强混凝土结构中无征兆脆性破坏的发生，最有效的方法是将纤维加入高强混凝土基材中，以阻碍混凝土内部微裂纹的发生和扩展，从而达到高强度与高韧性的双重目的。钢纤维增强混凝土（简

称“钢纤维混凝土”）即是根据这一原理进行配制的。

(1) 钢纤维增强混凝土的组成材料

1) 钢纤维 钢纤维的材质一般为低碳钢，在一些特殊要求的工程也可用不锈钢。纤维直径一般为0.15~0.75mm。

钢纤维的分类有以下几种方法：按钢纤维长度分类，按钢纤维加工制造方法分类，按钢纤维外形分类等。例如按钢纤维外形可分为：长直形、圆截面形、变截面形、波纹形、哑铃形、单根带弯钩形、集束带弯钩形、平直形、凹凸形、凸痕形、球痕形等。钢纤维的外形是十分重要的。因为大量试验和有关纤维增强理论都证明，对于纤维增强混凝土，纤维与混凝土基材之间的黏结力是影响混凝土力学性能的关键因素之一。对于直线形钢纤维增强混凝土，在破坏时大量的钢纤维不是被拉断而是被拔出，从而严重影响了钢纤维的增强效果。为此，近几年来研制出了各种外形的钢纤维，以增强钢纤维与基体间的咬合力。

2) 水泥 应尽量选用强度等级较高（不低于42.5#）的普通硅酸盐水泥或硅酸盐水泥。如配制体积较大的混凝土时，也可采用水化热较低的矿渣水泥或粉煤灰水泥。

3) 集料 粗集料要求选用硬度高、强度大的碎石，较好的品种有花岗岩、辉绿岩、正长岩及硬度较高的致密石灰岩等。对粗集料的最大粒径也应予以控制，一般控制在20mm以下，其原因一是配制高强混凝土基体的需要；二是如果粗集料粒径过大，不利于钢纤维在混凝土基体中的均匀分散。

细集料一般可选用河砂和碎石砂。质量须符合混凝土用砂标准。砂的细度模数控制在2.5~3.2之间。

4) 掺合料 为了提高混凝土基体的强度，在配制钢纤维增强混凝土时，一般应掺加掺合料。用于钢纤维增强混凝土的掺合料可以是粉煤灰、硅灰、磨细高炉矿渣、磨细沸石粉等。

也可以掺入一定量的聚合物，使混凝土基体成为聚合物混凝土。以聚合物混凝土为基体的钢纤维增强混凝土能进一步发挥钢纤维的增强作用。

5) 外加剂

① 减水剂 对于钢纤维增强混凝土，应用减水率高（大于18%）、引气性低的高效减水剂。国内较适用的高效减水剂的品种有萘系高效减水剂、氨基磺酸盐高效减水剂、聚羧酸盐高效减水剂等。

② 缓凝剂 在配制一些体积较大的钢纤维增强混凝土而使用一些水化热较高的水泥（如硅酸盐水泥）时，可掺加适量的缓凝剂减缓水化热的放热速率，避免水化热引起的混凝土结构破坏。在环境温度较高时施工钢纤维增强混凝土也需加入适量的缓凝剂。

③ 膨胀剂 在配制有补偿收缩性能的钢纤维增强混凝土时须加入一定量的混凝土膨胀剂，一方面减少混凝土的收缩，另一方面在有约束的条件下可增加钢纤维与混凝土基体的黏结。

(2) 钢纤维增强混凝土的性能

1) 新拌钢纤维混凝土的流动性 由于钢纤维在混合料中交叉搭接增大了拌合料流动时的阻力，用坍落度法测定钢纤维增强混凝土的流动性有很大的局限性，甚至无法正确表达。因此在试验研究中用维勃时间来衡量钢纤维混凝土的流动性。随着钢纤维掺量的增加，拌合物的维勃时间显著延长，即工作性明显降低。这一结果充分表明随钢纤维掺量的增加，钢纤维的总表面积大大增加，需要包裹钢纤维的水泥浆亦增加，同时钢纤维之间的交叉搭接作用更显著，致使拌合物的流动性显著降低。因此，钢纤维掺量是影响钢纤维混凝土流动性的主要因素，是影响混凝土施工性的关键，也是改善混凝土力学性能的重要因素。为此，必须优选高性能的高效减水剂。

2) 硬化钢纤维混凝土力学性能 一般来说，钢纤维的掺入对混凝土的抗压强度有明显的提高。抗拉强度和抗弯强度的提高，特别是抗弯强度与抗压强度之比随钢纤维掺量的增加而明显增大。在抗压、抗弯试验中，普通混凝土的失效形式为脆性、突然的破坏。当掺入钢纤维后，高强混凝土的脆性下降，延性和韧性明显增长。达到极限荷载后，钢纤维逐渐脱粘与拔出，并依靠摩擦力做功，因而钢纤维混凝土呈现较为稳定的破坏状态。

钢纤维混凝土突出的优异性能还表现在其动载力学特性上，主要包括在反复荷载作用下的疲劳和冲击性能两个方面。

钢纤维混凝土的疲劳过程实际上是在反复荷载作用下，裂纹的引发、扩展、恢复、再引发、再扩展、再恢复的循环往复过程。在每次循环过程中，会不同程度地引起裂宽与裂高的变化，最终因损伤积累而导致结构破坏。在混凝土基材中掺入钢纤维后，因混凝土自身内部集料与水泥浆体界面之间的黏结得到改善，原生裂缝源尺度和数量的变小和减少，抗疲劳能力和疲劳寿命与普通钢纤维混凝土相比会有进一步的提高。

抗冲击特性是钢纤维混凝土动态力学性能的一项重要表征，钢纤维对混凝土的冲击性能与疲劳性能有相似的强化与韧化原理，但冲击性能的试验方法和性能指标却不相同。现用的冲击试验方法很多，国内外没有统一。同一材料采用不同的试验方法得到的结果规律相近。破坏形式同样均呈多点开裂，但裂而不散，充分显示出钢纤维混凝土具有极高的能量吸收能力。

3) 收缩和抗渗性 收缩和抗渗性是混凝土材料物理性能的两个最重要的方面，并且与其耐久性、使用寿命密切相关。钢纤维的掺入不仅收缩率可降低50%左右，而且大大提高了水泥基材抗渗能力。产生这一效果的关键在于纤维对混凝土的限缩和阻裂效应。但由于水泥基材自身具有多相、多组分与多尺度层次的非匀质结构特性，单一纤维的增强作用是有限的，而不同尺度和不同性质的钢纤维混杂增强，使其在水泥基材中不同结构和不同性能层次上逐级阻裂与强化，充分发挥各纤维的尺度和性能效应，并在不同的尺度和性能层次上相互激发、相互补充、取长补短，达到进一步提高阻裂和抗渗能力的目的。

4) 抗冻性 钢纤维增强混凝土具有比普通混凝土更好的抗冻性。其主要原因不仅是基体混凝土孔隙率低，而且钢纤维的掺入还对提高混凝土抗冻性有3种有利的作用：一是改善了孔结构，即减少连通孔、开口孔的数量；二是在混凝土结构形成与冰冻过程中，钢纤维具有阻裂和抑制膨胀的作用；三是钢纤维的掺入使混凝土强度提高后，本身就提高了抵抗冰冻引起的膨胀应力对混凝土结构的破坏作用。

5) 抗腐蚀性 钢纤维增强混凝土具有优良的抗腐蚀性，其主要原因一方面是因为混凝土基体强度较高，致密性也较好；另一方面是钢纤维掺入后对混凝土承受荷载及收缩变形产生的裂缝有较强的抑制和约束作用。因此，各种侵蚀介质向混凝土内部的扩散速率降低，因此也提高了混凝土的抗腐蚀能力。

(3) 钢纤维增强混凝土的施工

由于钢纤维的加入，对混凝土施工中某些工序如搅拌、振捣密实等产生了不同程度的影响。经过大量研究，钢纤维混凝土的施工工艺已取得了较大进展。目前钢纤维混凝土的施工主要有如下几种方法。

1) 全掺入法施工工艺 所谓全渗入法，是在混凝土搅拌过程中即将钢纤维掺入。钢纤维混凝土的制备通常用强制式搅拌机搅拌，并用先干拌后湿拌的工艺，确保纤维在混凝

土基材中均匀分布。在搅拌机中搅拌时，先混合胶凝材料、粗/细集料和钢纤维，使钢纤维先均匀分布于固体组分中，然后再加水和高效减水剂。如果高效减水剂是固体粉末，也可在干拌时与其他固体组分同时均匀混合，然后再加水湿拌。应注意控制总的搅拌时间。

2）流动砂浆渗浇注施工工艺

① 将钢纤维用手工或专用设备铺放在模板或模具底部形成一定厚度"钢纤维垫"。

② 将由砂子和水泥、掺合料水配制成的流动性较好的砂浆（坍落度 10～15 cm）均匀浇筑在"钢纤维垫"上，并借助振动使砂浆渗入"钢纤维垫"，并尽量填满钢纤维之间的空隙。

③ 渗浇到规定厚度后，表面抹平收光，而后进行养护。至一定龄期脱模。

（4）钢纤维增强混凝土的应用

由于钢纤维混凝土优良的力学性能，特别是较高的抗拉强度、抗冲击强度及良好的耐磨性，钢纤维已广泛应用于各种建筑工程，目前应用最多的有如下几方面：

1）高速公路和机场跑道；

2）桥梁工程（结构和桥面）；

3）大跨度梁、板；

4）隧道及巷道等工程的支护；

5）对抗冲击和耐磨性要求较高的建筑物地面工程（如一些工厂厂房地面，堆场地面等）；

6）水工结构工程及刚性防水工程；

7）桩基及铁路轨枕；

8）有抗爆要求的军事工程。

5.4.2　玻璃纤维增强混凝土

玻璃纤维增强混凝土（GRC 或 GFRC，即 glass fiber reinforced concrete，简称为"玻纤混凝土"）是开发应用较早的一种纤维增强混凝土，常用的玻璃纤维增强混凝土中一般不含有粗集料，更确切地说应为"玻璃纤维增强砂浆"。玻纤混凝土的制品主要为薄板型材料，由于其强度高、韧性好、质量轻、设计自由度大，因此自问世以来，很快在全世界范围内得到了广泛应用。20 世纪 50 年代以前，主要由硅酸盐系列水泥作胶结料。由于硅酸盐水泥水化时产生大量 $Ca(OH)_2$，使混凝土呈较强的碱性。而一般的玻璃纤维耐碱性差，经过一定时间，玻璃纤维常因被碱侵蚀而导致脆化，使混凝土的韧性和抗弯强度严重下降。20 世纪 50 年代后，各国开始研制并使用抗碱玻璃纤维代替普通玻璃纤维作为混凝土的增强材料，使玻璃纤维的碱蚀脆化现象得到了一定的改善，但仅仅是延缓了玻璃纤维的脆化时间，并没有从根本上解决这一问题。此后，又以一些低碱性的水泥（如低碱硫铝酸盐水泥、改性硅酸盐水泥等）替代硅酸盐系列水泥，才使玻璃纤维增强混凝土的耐久性得到了较好的解决。因此，目前世界各国的玻璃纤维增强混凝土一般都是用抗碱玻璃纤维和低碱水泥作为原料的。

（1）玻璃纤维增强混凝土的原料组成

1）水泥

① 低碱度水泥　玻璃纤维增强混凝土所用水泥有两种，即快硬硫铝酸盐水泥和低碱度硫铝酸盐水泥。这两种水泥与普通硅酸盐水泥的主要区别是液相的碱度低。此种水泥具有明显的快硬早强特性，初凝时间一般在 25～35 min 之间，终凝时间一般在 50～180 min 之间，3 d 抗压强度指标相当于普通硅酸盐水泥的 28 d 抗压强度。低碱度水泥快硬早强的性能可缩短 GRC 制品生产与养护周期，从而提高模具周转率。该水泥在 20 世纪 60 年代由中国建材研究院研制成功，其主要原料是石灰石、矾土、石膏。经配料粉磨成生料后在 1 280～1 350℃的温度之间煅烧成以硫铝酸钙（$C_4A_3\overline{S}$）为主要矿物成分的熟料，最后掺石膏磨细而成。

低碱硫铝酸盐水泥中不含 C_3S 而含有少量 C_2S，水化后产生的$Ca(OH)_2$ 比硅酸盐水泥要少得多，因此碱性较低。

② 改性硅酸盐水泥　该水泥是通过在硅酸盐水泥中掺加可降低碱性而对水泥强度影响不大或对水泥强度产生有利影响的物质制成的低碱水泥。

2）耐碱玻璃纤维　耐碱玻璃纤维是在玻璃纤维的化学组成中加入氧化锆（ZrO_2）、氧化钛（TiO_2）等元素，从而提高玻璃纤维的耐碱蚀能力。在玻璃纤维化学组成中加入 ZrO_2 和 TiO_2，主要作用是 Zr、Ti 等元素的加入使玻纤中的硅氧结构更为完善，活性更小，从而降低了玻璃纤维与碱液发生化学反应的可能性，增加了玻璃纤维的抗碱能力。另外也可以在玻璃纤维表面涂覆一些树脂（如呋喃树脂）或将纤维表面经过一些特殊的浸渍处理，使玻璃纤维表面与碱液形成一个隔离层，不仅使碱不能对玻璃纤维表面侵蚀，同时也防止了 $Ca(OH)_2$ 晶体在玻璃纤维表面的生长，由此增加了玻璃纤维的耐碱性。

耐碱玻璃纤维的主要品种有无捻粗纱、网格布、预混纱与水分散纱，其中用量较大者为前两个品种。耐碱玻纤在玻璃纤维增强混凝土制品中的掺量（一般以重量掺量计）既要满足制品力学性能的要求，又应保证纤维在制品中能均匀分布并可被水泥基材充分地包裹，以充分发挥纤维的增强、增韧作用。抗碱玻纤掺量还与其品种与玻璃纤维增强混凝土成形工艺有关。

3）集料　玻璃纤维增强混凝土一般只用细集料——砂。砂在玻璃纤维增强混凝土中起集料作用且可降低制品干缩值。一般要求所用砂的粒径小于 2mm 以满足喷射成形工艺，含泥量低于 2%，以确保制品达到力学性能指标要求。也可使用含水量较高的砂，但应掌握其含水量，以保证配合比加水量的准确性。

4）掺合料　为降低玻璃纤维增强混凝土制品的密度以满足有关工程的要求，常在生产时掺入轻质掺合料或工业废弃物。像轻质隔墙板之类的制品中常掺入原材料总量 10%～30%的膨胀珍珠岩、陶粒、浮石、粉煤灰等掺合料。掺合料在一定程度上提高了制品的比强度，可赋予制品一些新的特性并有利于产品应用范围的扩大，但应注意掺合料品种的选择及其适宜的掺量。

5）外加剂　多数玻璃纤维增强混凝土制品采用喷射成形法制造，该成形工艺要求砂浆具有一定的流动度，在保证喷射成形操作的前提下尽量减少用水量以提高产品的密实度并使拌合料不致凝结过快，为此，在玻璃纤维增强混凝土制品生产过程中需加入减水剂、缓凝剂或具有复合作用的缓凝形减水剂，以降低水灰比并适当延长水泥的凝结时间。常用的外加剂为木质素磺酸钙，它既有缓凝作用又有减水效果。

（2）玻璃纤维增强混凝土的施工技术

玻璃纤维增强混凝土施工技术的关键是如何使玻璃纤维均匀地分布在混凝土中。因此其施工技术与传统的混凝土施工技术有较大的不同。目前国内外所用的施工技术主要有预拌成形法、压制成形法、注模成形法、直接喷涂法、铺网－喷浆法及缠绕法几种。

1）预拌成形法　此方法是先将水泥、砂、外加剂等在搅拌机（最好用强制式搅拌机）中干拌均匀，然后将短切玻璃纤维分散到有增黏剂的水中，再与拌合水同时加入到水泥－砂的混合物中，边加边搅拌，直至均匀。

拌合好的混凝土料分层入模并分层捣实，每层厚度不超过 25mm，捣实应采用平板式振动器。表面经抹光覆盖薄膜后养护 24 h（养护温度大于或等于 10℃），脱模。脱模后再在 *RH*≥90%，温度≥10℃的条件下养护 7～8 天即可使用。

2）压制成形法　压制法是在预拌成形法的基础上，浇筑成形后在模板的一面或两面采用滤膜（如纤维毡、纸毡等）进行真空脱水过滤，以减少已成形混凝土中的水分，而使混凝土的强度提高，而且可以缩短脱模时间。由于真空脱水，因此在搅拌时为增加拌合物的流动性可以适当增加水灰比。

3）注模成形法　在预拌时适当增大水灰比以提高拌合物的流动度，然后用泵送的方法，浇筑到密闭的模具内成形。此法特别适用于生产一些外形复杂的混凝土构件。

4）直接喷涂法及喷射抽吸法　直接喷射法是利用专门的施工机械喷射机进行施工的方法。施工时用两个喷嘴，一个喷射短切玻璃纤维，一个喷射拌制好的水泥砂浆，并使喷出的短切纤维与雾化的水泥砂浆在空间混合后溅落到模具内成形。到达一定厚度后，用压辊或振动抹刀压实，再覆盖塑料薄膜养护（养护温度大于或等于10℃）一定时间后脱模。然后再进行常温或蒸汽养护。

喷射抽吸法是在直接喷射法成形时，采用可抽真空的模具。当喷射到规定厚度后，通过真空抽吸抽出部分水以降低混凝土的水灰比，达到降低孔隙率、提高强度的目的。真空吸水后，可使拌合料成为具有一定形状的湿坯，用真空吸盘将湿坯吸至另一模具内，再进行模塑成形。

5）铺网－喷浆法　铺网－喷浆法是将一定数量、一定规格的玻璃纤维网格布置于砂浆中制得的一定厚度的玻璃纤维增强混凝土制品。具体施工方法为：先用砂浆喷枪法内喷一层砂浆，然后铺一层玻璃纤维网格布；再铺一层砂浆，接着铺第二层玻璃纤维网格布。如此反复喷铺至规定厚度。振压抹平收光（也可采用真空抽吸）。养护条件及时间同直接喷涂法。

6）缠绕法　缠绕法一般用于生产玻璃纤维增强混凝土管材制品（如输水管等）。连续的玻璃纤维无捻纱在配制好的水泥浆槽中浸渍，然后按预定的角度和螺距绕在卷筒上，在缠绕过程中将水泥砂浆及短纤维喷在沾满水泥浆的连续玻璃纤维无捻纱上，并用辊压机碾压。并利用抽吸法除去多余的水泥浆和水。因为缠绕法的纤维体积率很高，可以超过15%，因此混凝土强度很高。

（3）玻璃纤维增强混凝土的应用

按中国建筑材料科学研究院的“双保险”技术路线，玻璃纤维增强混凝土的耐久性得到了令人满意的结果。20世纪80年代末到90年代中期，玻璃纤维增强混凝土的潜能在新型墙体材料方面得到了充分发挥，如生产隔墙板、保温板等产品。随后，玻璃纤维增强混凝土在装饰制品、粮仓、箱式变电壳体、薄壁筒体等新产品中应用，出现了一批新型的玻璃纤维增强混凝土产品。

1）GRC隔墙板　在中国玻璃纤维增强混凝土产品中，产量最大且应用遍布全国的产品首推GRC隔墙板或称GRC空心隔墙板。板材宽600 mm、长2 500～3 000 mm、厚度以90 mm居多。该板可采用喷吸法、挤压法、立模浇注法及铺网抹浆法生产。近几年来中国GRC隔墙板的年用量保持在上千万平方米。

2）GRC薄壁筒体　GRC薄壁筒体多采用铺网抹浆法和可弯曲的铁皮模具成形，筒体长度400～2 000 mm、外径100～300 mm、壁厚5～7 mm。GRC薄壁筒体在现浇钢筋混凝土空心楼板施工中起到永久性模板的作用，GRC薄壁筒体的开发，有效地促进了现浇钢筋混凝土空心楼板的推广应用，现每年大约有上千万平米GRC薄壁筒体应用到现浇钢筋混凝土空心楼板工程上，预计今后几年内还会出现较大幅度的增长。

3）GRC粮仓　GRC粮仓仓体直径7～9 m、高度4～5 m，仓体由24块带肋弧型板组装而成，GRC粮仓板采用直接喷射法制造。每个GRC粮仓可储粮150 t，在我国现每年新建GRC粮仓近千个。迄今为止，最早投入使用的GRC粮仓，其使用期已超过十年。

4）GRC网架屋面板　GRC网架屋面板为用于大跨度平面钢网架的屋面板，采用直接喷射法成形。板面尺寸有3m×3 m、4 m×4 m方形板及三角形、锥形板等几种，喷射板面厚度为12～15 mm，板肋有单向预应力、双向预应力。该类板材至今在我国已使用约100万平方米。

5）GRC波瓦　用玻璃纤维增强混凝土可生产多种波瓦，如半波瓦、中波瓦等，其规格、尺寸和用途与石棉水泥瓦相近。GRC波瓦与石棉水泥波瓦相比，其抗冲击强度提高近10倍，且用GRC波瓦代替部分石棉水泥，瓦可减少石棉粉尘对人体健康的影响，但GRC波瓦的生产工艺规模远不如石棉水泥，且产品成本偏高，在一定程度上限制了GRC波瓦制品的推广应用。几年前，山东、四川等地用直接喷射法制作的20余万平方米大跨度GRC拱型波瓦，用于部队营房大跨度（5～6 m）设备库屋面并取得良好效果，开发类似于GRC拱型波瓦之类的新型瓦材是发展GRC波瓦制品的方向之一。

6）GRC温室骨架　GRC温室骨架与同类产品相比，在技术经济方面具有明显的竞争力。它与钢管和钢筋结构的骨架相比，可节省建造成本50%以上，使用寿命提高2倍；与竹木结构的骨架相比，建造成本相当，但使用寿命提高近10倍。GRC温室骨架中，除掺入一定量的短玻纤增强外，还配有少量钢筋和组装用预埋钢件。用GRC温室骨架可搭建跨度为4～10 m的温室暖棚。

7）GRC假山　传统的假山多用真的石头堆砌，如今也流行在砖、混凝土或钢件等组成的造型结构上喷射或涂抹玻璃纤维增强混凝土材料，然后再进行色彩处理。目前更多的制作方法是用拷贝真山的方法复制山皮制模，采用喷射成形工艺预制带肋钢架GRC假山薄壳，假山面层厚度一般为20mm，各种造型的薄壳经充分养护后被运到现场组装。所堆假山质感逼真，色彩丰富。

8）GRC箱式变电壳体　将高压开关柜、变压器、低压开关柜组合成一体，并在制造厂内装配完成的可移动的预装式变电站装置。箱式变电站的壳体结构与材料的选择对此种变电站的推广至关重要。箱式变电壳体除应具备安全性、可靠性、体积紧凑、现场施工简便等基本特性外，外形美观并与周围环境协调也成为发展的目标。GRC箱式变电壳体无论从材性到造型都较好地满足了箱式变电站的要求，它与金属箱式变电壳体相比具有较大的技术经济优势。因此，最近几年GRC箱式变电壳体在我国的用量逐年增加，现每年有几千个GRC箱式变电壳体用在箱式变电站上。

9）GRC复合外墙板　GRC复合外墙板有两种形式，其一是工厂预复合、其二是现场安装复合。预复合GRC外墙板采用直接喷射法成形内外面层，中间有钢筋混凝土肋和岩棉等绝热材料，GRC内外面层厚度8～15 mm，绝热材料厚度80～100 mm。现场安装复合的GRC外墙板，其外层用直接喷射法制成具有不同造型的GRC带肋壳板，中间夹层一般采用岩棉板、膨胀珍珠岩板或聚苯乙烯泡沫板等，内层可用纸面石膏板或其他纤维水泥板。GRC复合外墙板的特点是自重轻、立面造型丰富、物理力学性能可满足建筑使用功能的要求。

10）GRC外墙内保温板　GRC外墙内保温板按结构分为双面板和单面板。GRC外墙内保温板采用工厂预制，现场安装，因施工简便且在一定程度上解决了节能新标准对建筑保温的要求而得到较好的推广应用。

11）GRC复合外墙外保温层　GRC外墙外保温层是在建筑物外侧现场施工或预装配的保温层，常掺入一定量的高分

子聚合物以增强其抗裂、抗冲击、防水及抗老化性能。因其具有构造合理、保温隔热效果较好、不产生冷热桥、不占建筑使用面积、对主体结构有一定的保护作用等特点而得到重视与开发。

12）GRC装饰制品　GRC装饰制品以欧式装饰构件居多，可采用直接喷射法、预混喷射法、手工铺网抹浆法生产，为增加制品强度和方便安装，在构件中常预埋有钢筋或镀锌钢板。

13）GRC通风管道　住宅建筑中的通风管道或称通风道原采用砖砌体或混凝土建造，此种通风道重量与体积均较大、施工烦琐、密闭性差、易堵塞。GRC通风道的研发与推广应用较好地解决了传统通风道的诸多问题与弊端。

14）GRC隔音板　用直接喷射法成形的高速公路用的GRC隔音板目前已在铁路两侧应用。轻质、高强、可塑、耐久性好是其特点。

15）GRC雕塑　GRC雕塑作品主要有浮雕、伞亭、果皮箱、花盆（喷泉）、各种艺术造型的雕塑等。

16）GRC屋面防水层　在快硬硫铝酸盐水泥砂浆中掺入专用减水剂、膨胀剂，与抗碱玻纤网格布复合制成GRC屋面防水层，厚度为8 mm，抗压强度可达40 MPa，抗弯强度可达12 MPa，抗渗压力大于1.0 MPa。上世纪80年代开始在建筑工程中推广应用GRC屋面防水技术，至今在我国已在工程中应用GRC屋面防水层逾50万平方米，防水效果好，且使用寿命长。

5.4.3　合成纤维增强混凝土

目前，用于增强混凝土的合成纤维有丙纶纤维、尼龙纤维、芳纶纤维、维纶纤维、腈纶纤维等。下面就丙纶纤维增强混凝土、尼龙纤维增强混凝土作一简介。

（1）丙纶纤维增强混凝土

丙纶纤维增强混凝土所用丙纶纤维的长度一般在19～50 mm范围内。按所用基材的组成可分为砂浆与混凝土，后者又可细分为浇注、泵送与喷射等。按所用丙纶短纤维的品种，可分为单丝纤维与膜裂纤维。按纤维的体积分数，可分为低掺率与中掺率，前者的体积分数范围为0.05%～0.3%，后者的体积分数范围为0.4%～1.5%。目前在工程中应用较多的属低掺率范围。

低掺率丙纶纤维用于混凝土工程始于20世纪70年代后期，美国、加拿大最先采用，并推广至墨西哥、澳大利亚、日本、韩国以及东南亚若干国家与地区。因混凝土专用丙纶纤维的原料来源广、生产工艺成熟，使用效果好，并且价格较低，故获得日益广泛的应用。此种专用纤维主要分为束状单丝型与网状膜裂型两种，二者虽生产工艺有别，但作用原理与使用效果基本相同。

1）丙纶纤维增强混凝土性能

① 拌合物性能　丙纶纤维以低掺量加入混凝土中，使混凝土的坍落度会有所下降，但降低幅度不大。在混凝土中掺加丙纶单丝纤维对含气量与凝结时间均无明显的影响。

当砂浆中含有低掺分数丙纶纤维时，即可显著减少其塑性收缩裂缝与早期的干缩裂缝。纤维的体积分数愈大，效果愈佳。

② 强度　低掺率丙纶纤维加入砂浆或混凝土中对抗压强度、抗拉强度、抗弯强度均无显著影响，这是由于丙纶纤维弹性模量低造成的。

③ 韧性　低掺率的丙纶纤维加入水泥基材中，虽无助于基材抗压、抗拉与抗弯强度的提高，但可适度增进基材的韧性。其韧性的提高主要由于纤维使混凝土在达到抗弯强度后仍然保留一定的裂后强度

④ 抗渗性　低掺率丙纶纤维有助于大幅度提高混凝土的抗渗性。这主要归功于均布于水泥基材中的数量以千万计的细纤维起着如下的作用：(a) 阻止了砂浆或混凝土的离析现象（即水泥浆与集料的分离倾向），提高了浇注体的整体均匀性，不致发生各层的不均匀收缩，减少浇注体的内部裂缝；(b) 即使基材在限制收缩条件下，因失水干缩而引发裂缝，由于纤维的阻裂作用可显著减少裂缝的数量和裂缝的长度与宽度，并因而降低生成连通裂缝的概率。

⑤ 抗冻融性　掺有丙纶纤维的混凝土的抗冻融性显著高于素混凝土。这主要是由于当有纤维存在时，可减少多次冻融循环而引起的混凝土内的抗拉集中应力，阻止了微裂缝的进一步扩展。另外，由于混凝土抗渗性的提高，当然也有利于其抗冻融性。

⑥ 抗冲击性　掺入少量丙纶纤维于混凝土中，有助于提高混凝土受冲击时所吸收的动能。显然，这是由于纤维阻裂作用所致，在混凝土受冲击荷载作用时，纤维可阻碍混凝土中裂缝的迅速扩展。这一特性对于可受到冲击疲劳作用的一些混凝土结构（诸如道路、人行道、路面覆盖层、仓库地面等）是非常有用的。

2）工程应用　丙纶纤维增强混凝土主要应用领域如下。

① 工业与民用建筑工程。包括：(a) 刚性自防水混凝土结构；(b) 抗裂防渗砂浆；(c) 转换层大梁、楼板等大体积混凝土；(d) 停车场、停机坪、上人屋面等；(e) 喷射混凝土。

② 道路与桥梁工程。

③ 水利工程。

④ 预制混凝土制品与构件 。

5.4.4　尼龙纤维增强混凝土

尼龙纤维是国际上最先试用于混凝土的合成纤维，在20世纪60年代中期美国陆军工程师团着手研究用尼龙纤维制作抗爆炸的特种混凝土。此后很多研究结果均表明尼龙纤维有助于增进混凝土的抗冲击性与抗弯韧性。70年代后期以来短切尼龙纤维已在美国、加拿大与欧洲若干国家的混凝土工程中作为非结构增强材得到广泛的应用。

迄今为止，在国际上尼龙纤维主要以低掺率（体积分数一般为0.05%～0.1 %）加入混凝土或砂浆中，起到减少塑性收缩与早期收缩的裂缝，增加韧性与抗冲击性等作用。

1）尼龙纤维增强混凝土性能　低掺率的尼龙纤维使拌合物的坍落度明显下降，含气量与视密度变化不大。低掺率的尼龙纤维可显著减少砂浆的塑性收缩与早期收缩裂缝，纤维掺量愈多，则效果愈佳。

掺加尼龙纤维对砂浆与混凝土抗压、抗拉与抗弯强度的影响，不同的研究者得出不同的试验结果 ，有增、有降甚或不增不降。根据理论分析，由于尼龙纤维的弹性模量低于水泥基材，纤维的体积分数一般均较低（在0.05%～1%范围内），不可能使尼龙纤维砂浆与尼龙纤维混凝土的静力强度有明显的增高或降低。

提高尼龙纤维掺率可相应提高混凝土的抗冲击性，但与纤维掺率的提高幅度并不成正比关系。掺加体积分数仅为0.05%的尼龙纤维，即可使混凝土出现第一条裂缝与破坏的冲击次数均有明显提高。同时，增加纤维的平均长度也有利于混凝土抗冲击性的进一步提高。

掺加尼龙纤维有利于降低混凝土的干缩率，且随着纤维体积分数的增大，干缩率也相应降低。

尼龙纤维混凝土冻融循环后，质量损失与动态弹性模量损失远远小于素混凝土。尼龙纤维之所以能显著改善混凝土的抗冻融性能主要在于均匀分散于水泥基体中的大量纤维减少了混凝土在塑性收缩与早期收缩所产生的裂缝。

2）工程应用　尼龙纤维混凝土应用领域主要有：①工业地坪，如仓库、码头、装配车间与多层停车场的地坪；②道路与桥梁面板；③喷射混凝土，用作隧道、矿井等的衬

砌；④楼房现浇的复合地板；⑤某些预制构件。

5.4.5 碳纤维增强混凝土

碳纤维具有密度小、抗拉强度与弹性模量高、耐高温、耐腐蚀、抗疲劳、导电性好与热膨胀系数小等特性，有可能用以制作高性能的纤维增强混凝土。

碳纤维增强混凝土中一般不加入粗集料，确切地说“碳纤维增强混凝土”应为“碳纤维增强水泥或砂浆”。

由于用聚丙烯腈纤维作原料制得的碳纤维成本很高，长期以来其应用领域局限于宇航、军事及少量高级运动器材等方面。尽管如此，自20世纪70年代以来，很多从事水泥基复合材料的研究者饶有兴趣地在实验室内进行了用PAN基碳纤维作为波特兰水泥净浆或砂浆的增强材的试验研究。70年代后期日本在开发成功用沥青作原料制造通用型沥青碳纤维后使此种纤维投入正式生产，并且制造成本得以大幅度下降，因而使碳纤维有可能在实际工程中作为混凝土的增强材使用。

(1) 制备工艺

碳纤维的直径仅为几微米（7~9 μm），表面光滑且具有憎水性，故在机械搅拌力的作用下，碳纤维极易互相缠结形成纤维团。通过掺加甲基纤维素、羧甲基纤维素等表面活性剂或硅灰、磨细高炉矿渣等细掺料，可使碳纤维在水泥基材中的分散性得到很大改善。组合使用时可获得更好的效果。

由于碳纤维表面憎水又很柔软，不宜用普通砂浆搅拌机拌制，以防碳纤维结团或缠挂在搅拌叶片上。为此，宜采用无叶片柔性搅拌机制备碳纤维水泥拌合料。

碳纤维增强混凝土的制备有浇注法、压制法、挤出法与喷射法等。

碳纤维增强混凝土成形后应经养护，其养护方法基本上与普通水泥制品相同，即可采用湿气养护、蒸汽养护与热水养护等。

(2) 物理性能

1) 拌合料的流动性　纤维体积分数对碳纤维水泥拌合料的流动性有很大影响，拌合料的流动性均随纤维体积分数的增加而明显下降。

2) 硬化体的体积密度　制成碳纤维水泥试件时，掺加体积分数为1%的碳纤维，即可使复合材料硬化体的体积密度明显下降，但继续提高纤维体积分数，对硬化体的体积密度影响不大。

3) 塑性收缩抗裂性能　碳纤维可使水泥砂浆的塑性收缩开裂明显减少，当掺加0.10%及以上体积分数的碳纤维时可使水泥砂浆的塑性收缩开裂现象基本消失。

4) 电性能　传统的水泥基材料在干燥条件下是电的不良导体。当碳纤维体积分数高于某一临界值时，三维乱向分布的短切碳纤维水泥基复合材料的电导率比水泥基材可增加几个数量级。其原因在于当碳纤维体积分数低于这一临界值时，碳纤维在不导电的水泥基材中呈三维随机分布，但尚未相互接触形成连通网络。随着碳纤维体积分数的增加，逐渐形成了纤维的聚集团簇，团簇内的纤维彼此连接，但团簇之间仍然是断开的，当纤维体积分数超过临界值时，全部团簇形成渗流网络，电导分数急剧增大。

5) 干缩　掺有碳纤维的试件的干缩率均低于未掺碳纤维的试件。

6) 抗冻融性　当在普通混凝土中掺加仅0.5%体积分数的碳纤维时，即可使素混凝土的抗冻标号由D100提高到D300以上。由此可见掺加碳纤维对改善和提高混凝土的抗冻性有很好的效果。

7) 力学性能　掺加碳纤维后，碳纤维水泥的抗压强度在纤维体积分数不超过3%范围内几乎不受加入碳纤维的影响，但当纤维体积分数超过3%后，抗压强度出现明显下降。

随着碳纤维体积分数的增加，纤维水泥的抗拉强度相应增大，当碳纤维体积分数达3%~5%时，抗拉强度较之素基材可提高100%~250%。

8) 耐久性　碳纤维在普通硅酸盐水泥基材中是稳定的，不受水泥水化产物的侵蚀。

(3) 应用与开发前景

由于沥青基碳纤维的价格显著低于PAN基碳纤维，自20世纪80年代以来已逐步将沥青基碳纤维增强水泥基复合材料推向实际工程。其主要应用领域为建筑物的幕墙板。其他方面的应用尚待进一步开发，如：①屋面防水层；②防裂砂浆；③耐磨的路面；④耐蚀地面；⑤电磁屏蔽材料。

5.5 沥青混凝土

5.5.1 沥青

沥青材料主要有两大类，一类来源于石油系统，天然存在或经人工提炼而得到，称为“地沥青”；另一类为各种有机物干馏的焦油，经再加工而得，称为“焦油沥青”。

早期的沥青耐老化性差、温度稳定性低、使用寿命短，导致在道路路面的使用中，沥青混凝土维护费用高。随着经济的发展，尤其是汽车工业的发展，对公路质量的要求越来越高。20世纪50年代中期，很多研究者开始对价格低廉、资源丰富的沥青进行了大量研究，找到了一系列的改性方法，使沥青的易老化、温度稳定性差的缺点在很大程度上得到了改善，这种性能得到改善的石油沥青称之为改性沥青。它不仅可以作为良好的防水材料，也可以作为高等级公路混凝土的胶凝材料。此技术很快在世界各国得到了推广应用。

由于沥青材料具有良好的黏结性、憎水性与化学稳定性以及具有非牛顿液体或复合黏弹性的力学特性，因而能较好地满足公路路面性能的要求。随着公路运输事业的发展，石油沥青的需求量在逐年上升。据统计，世界上石油沥青总产量的60%以上用于道路铺筑。实践证明铺筑沥青路面对提高车速、降低油耗及运输成本、延长轮胎行驶里程和汽车大修里程、节省养路费用等均可取得显著效果。

5.5.2 沥青混凝土

沥青混凝土是一种复杂的多种成分的材料，它由沥青、粗集料、细集料和矿粉等组成，其“结构”概念同样也是极其复杂的。因为这种材料的各种不同特点的概念，都与结构概念联系在一起。这些特点是：矿物颗粒的大小及其不同粒径的分布；颗粒的相互位置；沥青在沥青混凝土中的分布特征和矿物颗粒上沥青层的性质；孔隙率及其分布；闭合孔隙量与连通孔隙量的比值等。

典型的沥青混凝土的弹-黏-塑性，主要取决于起黏结料作用的沥青-矿粉系统的结构特点。原苏联Л.A.列宾捷尔院士提出的空间结构理论，应把所研究的分散系统归为胶凝结构。这种结构的特点是，结构单元（固体颗粒）通过液相的薄层（沥青）而黏结在一起。胶凝结构的强度，取决于结构单元产生的分子力。胶凝结构具有力学破坏后结构触变性复原（自发可逆）的特点。

可以认为，沥青混凝土的弹性和黏塑性的性质主要取决于沥青的性质、黏结矿物颗粒的沥青层的厚度以及矿物材料与结合料相互作用的特性。沥青混凝土胶凝结构的特点，也取决于这些因素。进一步改善沥青混凝土性质的问题，与根本改变它的结构有关。特别是矿物与黏结料相互作用状况的改变，使两种材料之间产生化学键，能使沥青混凝土成为具有较高强度的凝聚结构。

沥青混凝土的结构取决于下列因素：矿物骨架结构、沥青的结构、矿物材料与沥青相互作用的特点、沥青混凝土的密实度及其毛细孔隙结构的特点。形成矿物骨架的材料结

构，也在沥青混凝土结构的形成中起很大作用。

5.5.3 道路沥青混凝土

沥青混凝土主要用于道路铺筑，下面我们主要对道路沥青混凝土进行介绍。

(1) 道路沥青混凝土的分类

沥青混凝土常用的分类方法有如下几种。

1) 按沥青胶结料的种类分　可分为石油沥青混凝土和煤沥青混凝土。

2) 按沥青混凝土的密实度分　沥青混凝土经摊铺、标准压实后，按其密实度的大小分为密实型沥青混凝土（其残留空隙率为3%～6%）和空隙型（间断级配）沥青混凝土（其残留空隙率为6%～10%）。

3) 按施工条件分　可分为热铺沥青混凝土、热拌冷铺沥青混凝土和冷拌冷铺沥青混凝土。

4) 按混合料中矿质料的最大粒径分　可分为粗粒式沥青混凝土（矿质料最大粒径为35 mm或30 mm）、中粒式沥青混凝土（矿质料最大粒径为25 mm或20 mm）、细粒式沥青混凝土（矿质料最大粒径为5 mm或10 mm）和砂粒式沥青混凝土（矿质料最大粒径为5 mm）。粗粒式沥青混凝土适宜作面层的下层，中粒式沥青混凝土适宜作面层的下层或单层式的路面，细粒式和砂粒式多用于面层的上层。

5) 按矿料级配分　可分为连续级配沥青混凝土和间断级配沥青混凝土。

(2) 道路沥青混凝土的特点

道路沥青混凝土具有以下特点。

1) 优点

① 具有良好的力学性能。沥青混凝土是一种黏弹性材料，用它修筑的路面，表面平整无接缝，汽车高速行驶时平稳、舒适，且轮胎磨耗低。

② 噪声小。在繁忙密集的汽车交通条件下，噪声是主要的公害之一，它对人体的健康有一定影响。沥青混凝土路面具有柔性，能吸收部分噪声。

③ 良好的抗滑性。沥青混凝土路面平整而且粗糙，色黑无强烈反光，能保证汽车行驶的安全性。

④ 经济耐久。沥青混凝土中胶结材料用量比较少，且属于工业副产品加工利用，旧路面还可再生利用，造价比水泥混凝土低得多。采用现代工艺配制的沥青混凝土可以保证15～20年不大修。施工操作方便，进度快，施工完毕后可以立即开放交通。

⑤ 排水性良好。沥青混凝土具有良好的排水性，而且晴天无尘、雨天不泞，可保证顺利通车。

⑥ 可分期加厚路面。沥青混凝土路面可以在旧路面上加厚加强，充分发挥原有路面强度，符合分期改造原则。

2) 缺点

① 易老化。由于沥青材料是一种高分子碳氢化合物，在大气因素的影响下易产生化学组成的变化，使沥青混凝土老化，脆性较大，路面易造成裂缝，使路面强度降低而破坏。因而使用年限较水泥混凝土路面短，需要经常进行养护修补。

② 温度稳定性差。沥青混凝土路面夏季高温时易软化，使路面易产生车辙、纵向波浪、横向推移的现象；冬季低温时，又变得硬而脆，凸凹处受车辆冲击产生的重复荷载的作用，路面易产生裂缝。

(3) 道路沥青混凝土的材料组成

1) 沥青混凝土的材料组成　沥青混凝土的主要组成材料是沥青、粗细集料和矿粉填料。粗细集料和矿粉填料均属于矿质材料。沥青混凝土中矿质材料占其体积的90%以上，起骨架和填充作用，沥青混凝土的受力性能几乎完全取决于粗细集料所形成的骨架。在普通水泥混凝土中，集料大约占其体积的70%～80%，硬化后的水泥石本身比较坚硬，水泥石与集料同时承担着抵抗外力的作用。而沥青与水泥石相比，本身强度不高，又容易变形，所以在沥青混凝土中，沥青只起到将集料黏结起来、传递荷载的作用。所以集料对整体的强度和刚度起到重要作用。

① 沥青　用于道路的沥青主要以经过改性的石油沥青为主。目前沥青的改性有很多方法，主要有氧化改性沥青和合成高分子改性沥青。道路用沥青一般以高分子改性沥青为主。

② 粗集料　沥青混凝土的粗集料可以采用各种岩石轧制的碎石、由卵石轧制的碎卵石以及各种冶金钢渣等。粗集料规定粒径应大于2.5 mm，在沥青混凝土中起骨架作用。对于力学性能，首先要求其母体岩石具有较高的抗压强度，根据使用条件选择立方体岩石的饱水极限抗压强度等级，其次还要求其压碎值和磨耗率。

压碎值反映粗集料在外力作用下抵抗压碎的性能。压碎值直接影响沥青混凝土的整体受力性能。压碎值越大，说明碎石的坚硬性越差。根据道路的等级和交通量大小，粗集料的压碎值有不同的要求，一般要求在20%～35%以下。

磨耗率反映粗集料抵抗摩擦、撞击和剪切等综合作用的性能。通常道路用沥青混凝土粗集料的磨耗率要求不大于6%。

沥青混凝土中的粗集料应尽量采用碱性石子，避免使用酸性石子。由于碱性石子与沥青具有较好的黏附性，可使沥青混凝土获得较高的力学强度和抗水性。对沥青混凝土中的粗集料级配不单独提出要求，只要求粗、细集料以及矿质材料混合料总体符合相应的沥青混凝土矿料级配范围即可。

③ 细集料　沥青混凝土细集料可采用天然砂，砂质应坚硬、洁净、干燥、无风化、不含杂质。并具有适当的级配，粒径范围为0.074～2.5 mm，其作用是填充粗集料的空隙。如果一种细集料不能符合级配要求，可采用两种以上细集料进行组配使用。

④ 矿粉填料　为了改善沥青混凝土的某些性能，还要掺入一种粒径小于0.074 mm的矿物质材料，称为矿粉填料。由于矿粉填料颗粒微细，具有很大的表面能，与沥青混合后可产生物理吸附和化学吸附作用，提高沥青混凝土的温度稳定性和黏滞性，改善使用性能。常用的矿粉填料有石棉粉、粉煤灰、石灰石粉、大理石粉和白云石粉等。在矿粉缺乏的条件下可采用水泥代替矿粉。也可采用橡胶或合成高分子、人工棉等材料。矿粉填料应干燥、疏松，不含泥土杂质和团块，含水量应在1%以下，并希望矿料为碱性。

2) 沥青混凝土的组成结构　沥青混凝土组成结构有悬浮密实结构、骨架空隙结构、骨架密实结构3类。

① 悬浮密实结构　组成的矿质材料由大到小形成密实混合料。较小颗粒存在于较大颗粒之间，由于矿质材料颗粒从大到小连续存在，并且各有一定数量，同一档较大颗粒被较小一档颗粒挤开，犹如悬浮状态处于较小颗粒之中，这种结构通常按最佳级配原理进行设计，因而密实度及强度较高。由于这种结构中大颗粒含量较少，不能形成骨架，内摩擦阻力较小，受沥青材料的性质和物理状态的影响较大，故热稳定性较差。这种结构类型的沥青混凝土中矿质材料是连续级配，即属密实型。我国大多数采用此连续级配型的沥青混凝土路面。

② 骨架空隙结构　此类结构中粗石料较多，彼此紧密相接，而细粒料的数量较少或基本没有，不足以充分填充空隙。因此，混合料的空隙率较大。石料能充分形成骨架，粗集料之间的嵌挤力和内摩擦阻力起重要作用，按级配角度分属连续型级配。此结构的混凝土受沥青性质的影响较小，因而热稳定性较好，沥青与矿料的黏结力小，空隙率大，耐久

性差。

③ 骨架密实结构 此类结构是综合了以上两种结构所长，既有一定的粗集料形成的骨架，又根据粗集料空隙的多少加入细料，形成较高的密实度，加入适量沥青材料组成既密实又有较大黏聚力的整体结构。间断级配就是按此原理构成的。骨架密实结构比骨架空隙结构和悬浮密实结构的强度高，内摩擦阻力、黏聚力都较高，是理想的结构类型。

(4) 道路沥青混凝土的配合比设计

在组成沥青混凝土的原材料选定后，沥青混凝土的技术性能在很大程度上取决于混凝土的配合比。沥青混凝土由于组成材料的比例不同，可形成不同的组成结构。如粗集料比例少时，可形成密实-悬浮结构；细集料少时，可形成骨架-空隙结构；中间颗粒集料少时，可形成间断级配的骨架-密实结构。在其他材料的比例确定的情况下，沥青混凝土中矿粉的含量过低时，矿料与沥青相互作用的比表面积减少，也会导致强度与稳定性降低；反之，矿粉含量过多，影响沥青混凝土的施工和易性，特别是降低了高温稳定性。因此，正确设计沥青混凝土的组成是保证沥青混凝土技术质量的重要一环。

沥青混凝土的配比设计包括两大部分：首先选择矿料的颗粒组成符合级配规范要求，即石料、砂、矿粉应有适当的比例；然后确定矿粉与沥青用量比例，即最佳沥青用量。在确定矿粉配合比例后，通过稳定性、流值、空隙率、饱和度等试验数值选择出最佳沥青用量。

1）选择矿粉配合比 以沥青混凝土混合料的矿料级配范围为标准，根据沥青材料的情况及使用要求可以选择Ⅰ或Ⅱ型级配范围，采用试算法确定矿料配合比例。

根据矿料最大粒径尺寸确定级配曲线范围，以此范围的中间值为标准，与各级矿料筛分结果对照，按每种矿料在某个筛孔尺寸的级配范围内起决定作用的数据初步估算配合比。如设计的配合比通过计算均在要求级配范围，证明设计合理；如果超出级配允许的范围，则需调整矿料用量百分比，重新计算，直至符合要求为止。

2）确定沥青最佳用量 以矿料（粗、细集料和矿粉填料）总量为100，沥青用量按其占矿粉总重的百分率计。对一定级配的矿料而言，沥青用量就成为唯一的配比参数。为了确定级配，对一组级配的矿料按0.5%的间隔选取4~5组沥青用量，在实验室初步配制混合料，以相同的成形方法制作沥青混凝土试件，测定各组试件的马歇尔稳定度、流值、饱和度、表观密度和空隙率，记录试验结果，选取指标满足要求又比较经济合理的沥青用量，作为最佳沥青用量。

3）配比验证试验，确定实验室配比 再根据设计规定的各项技术指标要求（如水稳定系数、热稳定系数、渗透系数以及低温抗裂性、强度、柔性等）对初步选定的配比进行检验，如均能满足设计要求，则可确定为实验室配合比。

4）现场铺筑试验，确定施工配比 实验室配比必须经过现场试铺加以检验，必要时做出相应的调整。最后选定技术性能符合设计要求，又保证施工质量的配合比，即施工配比。

(5) 道路沥青混凝土的技术性能与技术指标

1）高温稳定性 用于路面材料的沥青混凝土在夏季高温条件下，经车辆等长期荷载的作用，不产生拥包、车辙、泛油、黏轮等病害的为高温稳定性良好。即高温条件下路面具有足够的强度和刚度。目前我国采用马歇尔稳定度和流值作为评价沥青混凝土高温稳定性的指标。

将沥青混合料在规定的条件下加热搅拌并成形 $\phi101.6\,mm \times 63.5\,mm$ 的圆柱体试件，在60℃温度下保温45 min，然后侧放在加荷压头内，对试件以 (50 ± 5) mm/min 的变形速率加荷，达到破坏时的最大荷载 N 为马歇尔试验稳定度，达到最大荷载瞬间试件的流动变形值，称为流值（单位1/100 cm）。

为了提高沥青混凝土的高温稳定性，可在混合料中增加粗矿料含量或限制剩余孔隙率，使粗矿料形成空间骨架结构，以提高沥青混合料的内摩擦力；适当提高沥青材料的黏度，控制沥青与矿粉的比例，严格控制沥青用量，采用活性较高的矿粉，以改善沥青与矿料之间的相互作用，从而提高沥青性能，也可获得满意的效果。

2）低温抗裂性 开裂是沥青混凝土路面的一种主要破坏形式，而裂缝出现往往是路面急剧损坏的开始。沥青路面发生开裂分为两种类型：一种是在交通荷载反复作用下的疲劳开裂；另一种是由于降温而产生的温度收缩裂缝，或由于半刚性基层开裂而引起的反射裂缝。由于沥青路面在高温时变形能力较强，低温时较差，无论哪种裂缝，以低温时发生的居多。从低温抗裂性的要求来考虑，沥青路面在低温时应具有较低的劲度和较好的抗变形能力，且在行车荷载和其他因素反复作用下不致产生疲劳开裂。

使用黏滞度较高、温度稳定性较好的沥青，可提高路面的低温抗裂性能。沥青材料的老化使其低温性能恶化，所以应选用抗老化性能较强的沥青。在沥青中掺入聚合物，对提高路面的低温抗裂性能具有较为明显的效果。在沥青路面结构层中铺设沥青橡胶或土工布应力吸收薄膜，对防止沥青路面低温开裂具有显著作用。

目前评价沥青混凝土的低温抗裂性的指标尚处于研究阶段。多数学者采用混合料在低温时的纯劲度和温度收缩系数来预估沥青混凝土的低温抗裂性。

3）耐久性 耐久性是沥青混凝土在长期大气因素以及荷载的作用下能维持结构物正常使用所必需的性能。沥青混凝土的耐久性与组成材料的性质密切相关，其中沥青材料的老化特性是影响沥青混凝土耐久性的重要因素。沥青是由多种分子量不同的碳氢化合物及其衍生物所组成的，在大气因素作用下，由于沥青中分子量小的组分挥发或氧化、缩合、聚合等作用，分子量较小的油分和树脂含量减小，分子量较大的地沥青含量增多，平均分子量增高。使得沥青的黏性增大，塑性下降，脆性增大，导致沥青混凝土开裂，使用功能降低甚至破坏，这种现象称之为老化。

影响沥青混凝土耐久性的主要因素有沥青材料的抗老化性能、矿料与沥青材料的黏结力以及沥青混凝土的孔隙率等。选用合适的沥青品种以及用量，在矿料表面形成一定厚度的结构沥青膜，保证混合料的黏聚力和密实度，可提高空气和水渗透的能力，减少沥青与大气接触的面积，减缓氧化、缩合等反应的速率，同时防止水对沥青的剥落作用，可提高沥青混凝土的耐久性能。研究结果表明，当沥青混合料的孔隙率小于5%时，沥青材料只有轻微的老化现象。所以道路沥青混凝土可以用孔隙率反映其耐久性。

4）施工和易性 为了保证施工的顺利进行，沥青混合料还应具备适宜的施工和易性，即工作性。影响沥青混凝土和易性的因素很多，如当地气温、施工条件以及原材料因素等。影响和易性的主要原材料因素有集料的级配、沥青的用量和矿粉的质量等。如果采用间断级配，粗、细集料颗粒的大小相差悬殊，混合料容易分层，如果细集料太少，则粗集料表面不容易形成沥青砂浆层；如果细集料过多，则拌合困难。沥青用量过少或矿粉用量过多时，混合料容易疏松，不易压实；反之，沥青用量过多或矿粉质量不好，则容易使混合料黏结成块，不易摊铺。

5）抗滑性 随着现代社会交通流量的增大、车速的提高，要求路面有更高的抗滑能力，并且这种抗滑能力不至于很快降低，以保证车辆的安全行驶。

影响沥青混凝土抗滑能力的主要因素有矿质集料的品种

与颗粒形态、粗糙程度、微表面性质、沥青的用量以及混合料的级配。研究表明，沥青用量超过最佳用量0.5%时，会使路面的抗滑动能力大大降低；选用硬质、有棱角的集料有利于提高混合料的抗滑动，但是这类集料往往与沥青的黏附性较差，所以，采用适宜的复合集料，并掺入抗剥离剂等措施，有利于提高路面的抗滑性。

(6) 道路沥青混凝土的施工

沥青混凝土通常在工厂集中拌制，在公路建设中亦可采用移动式拌合机拌制。当路面维修用量较少时，亦可在公路上用移动式龟形炉拌合。

5.6 耐腐蚀混凝土

耐腐蚀混凝土是非金属防腐蚀材料的一个重要品种，与耐腐蚀金属材料相比，它往往具有资源广、造价低、性能好、使用方便等优点，因而近十几年来发展十分迅速，品种不断增加，研究逐步深入，应用也越来越广泛，取得了比较满意的技术经济效果。

耐腐蚀混凝土是由耐腐蚀胶结剂、硬化剂、耐腐蚀粉料和粗、细集料及外加剂按一定的比例组成，经过搅拌、成形和养护后可直接使用的耐腐蚀材料。它不仅像普通混凝土一样，有很高的力学强度，而且对各类酸、碱、盐等化学介质具有相当可靠的腐蚀稳定性，是现代工业中制作各类储酸罐（釜）、池、沟、管和建筑物楼板、地面等主要的防腐蚀材料之一。

耐腐蚀胶结剂是耐腐蚀混凝土最重要的组成部分，它的作用不仅是把散状的耐腐蚀粉料和粗细集料胶凝和结合在一起，形成具有一定性能的整体，而且胶结剂的性质和耐腐蚀的优劣往往决定着耐腐蚀混凝土的性能和耐腐蚀的程度。耐腐蚀粗、细集料是耐腐蚀混凝土的骨架，是耐腐蚀混凝土相当重要的组成部分，它的物理和化学性质对耐腐蚀混凝土的最终质量起着仅次于胶结剂的重要作用。耐腐蚀粉料是耐腐蚀混凝土必不可少的填充料，它不仅能减少胶结剂的用量，而且能增加耐腐蚀混凝土拌合物的和易性及混凝土的密实度，对混凝土的其他性能也有一定程度的影响。外加剂种类较多，如密实剂、增韧剂等，一般用量较少，若使用得当，对混凝土的性能会有很大影响。

耐腐蚀混凝土通常是按胶结剂的不同来分类，也有按使用用途分类的。按胶结剂的种类分有：无机胶凝材料混凝土、有机胶凝材料混凝土和无机与有机复合的胶凝材料混凝土。其中，无机胶凝材料混凝土包括水泥混凝土、水玻璃混凝土和硫磺混凝土，有机胶凝材料混凝土包括沥青混凝土和树脂混凝土，无机与有机复合的胶凝材料混凝土包括聚合物水泥混凝土和聚合物浸渍混凝土。按用途分类有：耐碱混凝土、耐酸混凝土和耐酸耐碱混凝土。

目前，在建筑工程中常见的防腐蚀工程混凝土有以下几类：沥青混凝土（砂浆），水玻璃混凝土（砂浆），聚合物混凝土（砂浆）等。

5.6.1 沥青混凝土（砂浆）

加热沥青混合物是由一定比例的粗细集料、填料和沥青，在热状态下搅拌而成。加热沥青混合物一般有沥青混凝土（砂浆）和沥青砂浆两种。这类材料的特点是整体性好，能耐中等浓度以下的酸、碱和盐类介质的腐蚀，防水性好，取材容易，价格低廉，施工简便，不需养护，冷固后即可使用，但耐候性和耐温性较差，易老化和变形，强度较低，施工时易污染环境。

(1) 沥青的组成、结构及性质

1) 沥青的组成　建筑防腐蚀工程上常用的沥青是石油沥青。煤沥青因柔韧性差、耐热性不好和毒性大，一般不采用。石油沥青是由多种极其复杂的碳氢化合物和非金属（主要为氧、硫、氮等）衍生物所组成的一种混合物。沥青的三大主要组分是油分、树脂和沥青质。油分是沥青中分子量最小和相对密度最轻的组分，相对密度小于1，含量在45%～60%之间。油分含量高会使沥青黏稠度降低。树脂的相对密度近于1，含量在15%～30%之间。树脂赋予石油沥青以良好的黏性和塑性。沥青质是沥青中的高分子组分，相对密度大于1，含量在3%～30%之间。沥青质使沥青具有黏结性质，含量越多，沥青的黏稠度、软化点和热稳定性越大，但针入度和延伸度降低，且越硬脆。

2) 沥青的结构　沥青的三大组分是不稳定的，在各种因素（温度、氧化）的影响下会发生转化，从而影响沥青的主要物理性质，即黏稠度、温度敏感性、脆性和塑性。油分和树脂可以互溶。树脂能浸润沥青质，在沥青质的超细颗粒表面形成薄膜。以沥青质为核心、周围吸附部分树脂和油分，构成胶团，无数胶团分散在油分中而形成胶体结构。在这个分散体系中，分散相为吸附部分树脂的沥青质，分散介质为溶有树脂的油分。沥青质和树脂之间无明显界面。沥青的性质随各组分的数量比例不同而变化，当油分和树脂较多时，胶团外膜较厚，胶团之间相对运动较自由，沥青的流动性、塑性和开裂后自行愈合的能力较强，但温度稳定性较差；当油分和树脂含量不多时，胶团外膜较薄，胶团靠近聚集，相互吸引力增大，因此沥青的弹性、黏性和温度稳定性较高，但流动性和塑性较低。

3) 沥青的性质　沥青的基本性质包括黏性、塑性、温度稳定性、防水性、化学稳定性和大气稳定性。黏性是在外力作用下抵抗变形的性能，是沥青最重要的流变学特性。沥青的黏性（黏度）用针入度值来表示。针入度值愈小，黏性愈大。塑性是指沥青在外力作用下产生变形而不破坏的能力。通常用延度表示。延度愈大，塑性愈好。温度稳定性是指沥青的黏性和塑性随温度升降而变化的性能。温度稳定性用软化点表示。软化点愈高，温度稳定性愈好。常用石油沥青的牌号和技术指标见表10.3-32。

表10.3-32　常用石油沥青的牌号和技术指标

指标名称 ＼ 牌号	沥青种类				
	道路石油沥青		建筑石油沥青		
	A-60甲	A-60乙	30号甲	30号乙	10号
针入度（25℃，100 g，5 s）/0.1 mm	50～80	40～80	21～40	21～40	5～20
延度（25℃，5 cm/min）/cm	≥70	0≥4	0≥3	0≥3	0≥1
软化度（环球法）/℃	45～50	45～50	70	60	95

(2) 沥青混凝土（砂浆）的结构

沥青混凝土的基本性质与其结构有很大关系。沥青混凝土属于多相复合材料，它的结构概念是比较复杂的，主要包括沥青结构、矿物骨架结构及沥青－矿粉分散系统结构等，而这些无不与沥青混凝土的施工方法有极大的关系。

1) 矿物骨架的结构　矿物骨架结构是指集料颗粒性质及相互位置。矿物骨架本身要承受大部分的内力，因此，骨架应由相当坚固的颗粒所组成，并且是密实的。无论是采用高施工压力，还是低施工压力的施工方法，都对矿物骨架的密实度有一定的要求。矿物混合物的孔隙率一般不应超过25%。孔隙率越大，沥青混凝土所需的沥青量越多，从而对

沥青混凝土的性能带来影响。同时，矿物骨架的密实度也会对沥青混凝土的密实度产生直接影响。

2）沥青与矿物材料的相互作用　沥青与矿物材料的相互作用过程主要是与界面效应有关。这些相互作用包括：沥青对矿物表面的物理吸附；沥青对矿物材料在接触面上的化学吸附过程；沥青组分向矿物材料的选择性扩散作用。在沥青混凝土中，除了覆盖矿物颗粒表面的吸附层沥青外，还有充填空隙的自由沥青，这两种沥青的性质有很大区别。接触面上的沥青膜的抗剪强度最大，距离接触面越远，强度越低。自由沥青含量越少的沥青混凝土强度越高，这种沥青混凝土在低温下的变形能力和耐腐蚀性就越差，只有吸附沥青与自由沥青用量相当时，才能得到综合性能较好的沥青混凝土。

3）沥青混凝土的密实度　沥青混凝土的密实度是沥青混凝土结构的重要指标，混凝土的许多理化性能都与它有密切关系。沥青混凝土的密实度取决于合理的矿物混合料级配、沥青的最佳用量和必要的压实。

（3）影响沥青混凝土（砂浆）性能的因素

在防腐蚀工程中，影响沥青混凝土质量的主要因素是压实和沥青用量。施工压力大，沥青用量可适当减少；沥青用量增大，施工压力则可适当降低，二者不可偏废。

1）沥青混凝土混合物的压实　沥青混凝土的压实是结构形成的重要因素之一。只有通过必要的压实，沥青混凝土混合料才能变成具有较好性能的沥青混凝土制品。未经充分压实的，甚至松散的沥青混凝土制品，不可能有良好的使用效果。压实过程的实质在于被压实的混合料，在机械力的作用下，矿物颗粒相互靠近，空隙率随着下降，同时挤出部分被封闭的空气，并使填充在混合料空隙内的自由沥青和矿物颗粒发生相对位移，达到最佳位置。

2）和易性　不同和易性（沥青用量）对沥青混凝土（砂浆）的密实度的影响是不同的。在较低的成形压力下，沥青混凝土（砂浆）的密实度和强度均随和易性的增加而增加；每一和易性混凝土都有一个对应的极限压力值，达到这个极限压力值后，沥青混凝土的密实度和强度都变化不大，极限压力值随沥青混凝土和易性的减少而大幅度增加。

（4）沥青混凝土（砂浆）的施工

防腐蚀工程中使用的沥青混合物以沥青砂浆居多，而且主要用于楼、地面的面层。沥青砂浆的施工一般应包括铺筑前的准备、沥青砂浆的配制、摊铺和压实等工序。

1）铺筑前的准备　沥青砂浆的施工都是在加热状态下进行的，因此，精心拌制的混合料，只有与合理的铺筑相互结合才能有高质量的工程。所以，在铺筑之前，须有周密的计划和施工准备。其中主要有：

① 按规定的要求检查基层，并使之达到良好的状态；

② 准备必要的器具；

③ 制定铺筑计划，确定每天的进度。

2）配制

① 将石英砂和石英粉干燥并加热至140～160℃；

② 将沥青碎成8～10 cm的小块，在不超过220℃的温度下熔化脱水；

③ 将预热后的集料和沥青按一定的重量比在180～220℃下搅拌均匀，即得沥青砂浆混合物。

3）摊铺和压实　摊铺沥青砂浆时，先用高度为虚铺厚度的木条将地面隔成宽不大于2 m的条形，再将调制好的拌合物摊铺上并随即刮平。刮平后移动木条，再继续摊铺，铺完一定面积时，即可进行压实。拌合物的虚铺厚度一般为压实厚度的1.1～1.2倍。

沥青砂浆的施工缝应留成斜茬，并将接茬处的边缘压实。当继续施工时，应将接茬处打毛并清理干净。接茬前先在接茬处临时覆盖一层热沥青砂浆，其宽度及厚度各为15 cm，经一定时间后将覆盖层除去，再正式摊铺上新的热料。接茬处应用热墩锤夯实三遍以上，再用热烙铁仔细烫平至不露痕迹为止。

当分层铺筑时，上下层的施工缝应错开。

5.6.2 水玻璃混凝土（砂浆）

水玻璃混凝土（砂浆）是以水玻璃为胶黏剂，氟硅酸钠为固化剂，加入一定级配的耐酸粉料和粗细集料配制而成。其特点是耐酸性能好，机械强度高，资源丰，价格较低；但抗渗、耐碱和耐水性能较差，施工较复杂，养护期较长。

（1）原材料和制成品的质量要求

1）水玻璃　水玻璃有钠水玻璃和钾水玻璃两种，但我国目前耐酸工程中最常用的是钠水玻璃。水玻璃的技术指标见表10.3-33。

表10.3-33　水玻璃技术指标

项　目	指　标	
	钠水玻璃	钾水玻璃
模数	2.6～3.0	2.6～2.9
密度/g·cm⁻³	1.38～1.42	1.40～1.45

注：1. 液体内不得混入油类或杂物，必要时使用前应过滤。
2. 水玻璃模数或密度如不符合本表要求时，应按“①模数的调整法”和“②密度的调整”进行调整。

① 模数的调整法

（a）玻璃模数过低（小于2.6）时，可加入高模数的水玻璃进行调整。调整时，将两种模数的水玻璃在常温下混合，并不断搅拌直至均匀。加入高模数的水玻璃质量按式（10.3-51）计算：

$$G=\frac{(M_2-M_1)\ G_1}{M-M_2}\cdot\frac{N_1}{N}\qquad(10.3\text{-}51)$$

式中，G为加入高模数水玻璃的质量（g）；G_1为低模数水玻璃的质量（g）；M为加入高模数水玻璃的模数；M_1为低模数水玻璃的模数；M_2为要求的水玻璃模数；N_1为低模数水玻璃的氧化钠含量（%）；N为高模数水玻璃的氧化钠含量（%）。

（b）水玻璃模数过高（大于2.9）时，可加入低模数的水玻璃进行调整。调整方法同上。

② 密度的调整

（a）水玻璃密度过小时，可加热脱水进行调整。

（b）水玻璃密度过大是，可在常温下加水进行调整。

2）氟硅酸钠　外观为白色，浅灰或浅黄色粉末，其技术指标见表10.3-34。

3）耐酸粉料　常用的耐酸粉料为铸石粉、石英粉、瓷粉、安山岩粉等，其技术指标见表10.3-35。

表10.3-34　氟硅酸钠的技术指标

项　目	指　标
纯度/%	≥95
含水率/%	≤1
细度（0.15 mm筛孔）	全部通过

注：受潮结块时，应在不高于100℃的温度下烘干并研细过筛后使用。

表 10.3-35　耐酸粉料技术指标

项　目		指　标
耐酸率/%		≥95
含水率/%		≤0.5
亲水系数		≤1.1
细度	0.15 mm 筛孔筛余量%	≤5
	0.09 mm 筛孔筛余量/%	10～30

注：石英粉因粒度过细，收缩率大，易产生裂纹，固不宜单独使用，可与等重量的铸石粉混合使用。

4）耐酸粗细集料　耐酸粗细集料是耐酸混凝土的主要骨架，它直接影响耐酸混凝土的物理化学性能。耐酸集料的颗粒级配应符合普通混凝土的砂石标准级配曲线。粗细集料的耐酸率均不小于 95%；细集料的含水率不大于 1%，粗集料的含水率不大于 0.5%；集料中不得含有泥土、石灰石、白云石、铁屑等不耐酸的杂质。

5）外加剂　现有的研究证明，在水玻璃中掺入各种外加剂可以明显改善水玻璃混凝土的理化性能，特别是密实度和抗酸渗透性能。目前国内外已用于水玻璃耐酸混凝土的外加剂有：呋喃类有机体，如糠醇、糠酮、糠醛混合物等；水溶性低聚物，如多羟醚化三聚氰胺、水溶性聚酰胺等；有机高分子化合物，如水溶性环氧树脂、呋喃树脂等。

6）水玻璃砂浆和水玻璃混凝土　水玻璃砂浆和水玻璃混凝土的技术指标见表 10.3-36。

表 10.3-36　水玻璃砂浆和水玻璃混凝土的技术指标

项　目	指　标		
	水玻璃砂浆	水玻璃混凝土	改性水玻璃混凝土
抗压强度/MPa	≥5	≥20	≥25
浸酸安定性	合格	合格	合格
抗渗强度/MPa	—	—	≥1.2

（2）硬化过程及密实机理

1）硬化过程　水玻璃耐酸材料的硬化过程普遍认为是硅酸凝胶从水玻璃析出和聚合的过程。水玻璃与氟硅酸钠的反应过程可分为硅酸凝胶的产生及硅酸凝胶的脱水和聚合两个阶段。

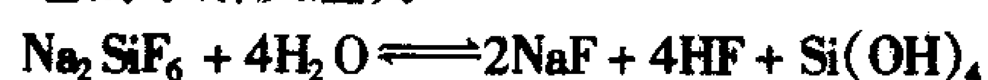
硅酸钠的水解反应为



$$Na_2O \cdot nSiO_2 + (2n+1)H_2O \rightleftharpoons 2NaOH + nSi(OH)_4$$

从上面的反应式可以看出，水解产物氢氧化钠对硅酸凝胶有胶溶作用，重新生成硅酸盐。因此上述水解反应处于可逆状态中，硅酸溶胶的稳定性最好，此时测得的 pH 值在 11.3～11.8 之间。硅酸溶胶的稳定性随溶液的 pH 值而变。pH 值越大，硅酸溶胶聚合速率越小；当 pH 值大于 11.0 时，实际上无聚合作用，即稳定性最大，反之随溶液 pH 值的减小，硅酸溶胶的聚合速度率越来越大。当水玻璃溶液中有酸性介质存在时，可将水解反应生成的氢氧化钠中和，而使溶液的碱度下降，从而使硅酸溶胶的稳定性遭到破坏，硅酸溶胶便不断从溶液中析出和聚合。

氟硅酸钠在水中有一定的溶解度，溶液呈酸性，pH 值等于 3.0。它的水解反应为



$$Na_2SiF_6 + 4H_2O \rightleftharpoons 2NaF + 4HF + Si(OH)_4$$

当水玻璃溶液与氟硅酸钠混合时，它们的水解产物发生中和反应：

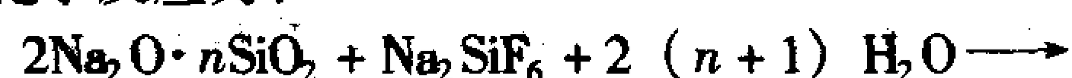


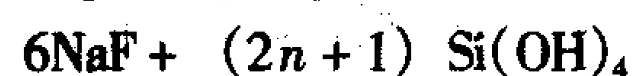
$$NaOH + HF \rightleftharpoons NaF + H_2O$$

因此，随着反应的不断进行，混合物中的碱度便不断下降，平衡继续右移。所以，氟硅酸钠的作用在于：

① 由于混合物中 Na_2O 含量的减少，可以防止硅酸溶胶重新被碱胶溶；

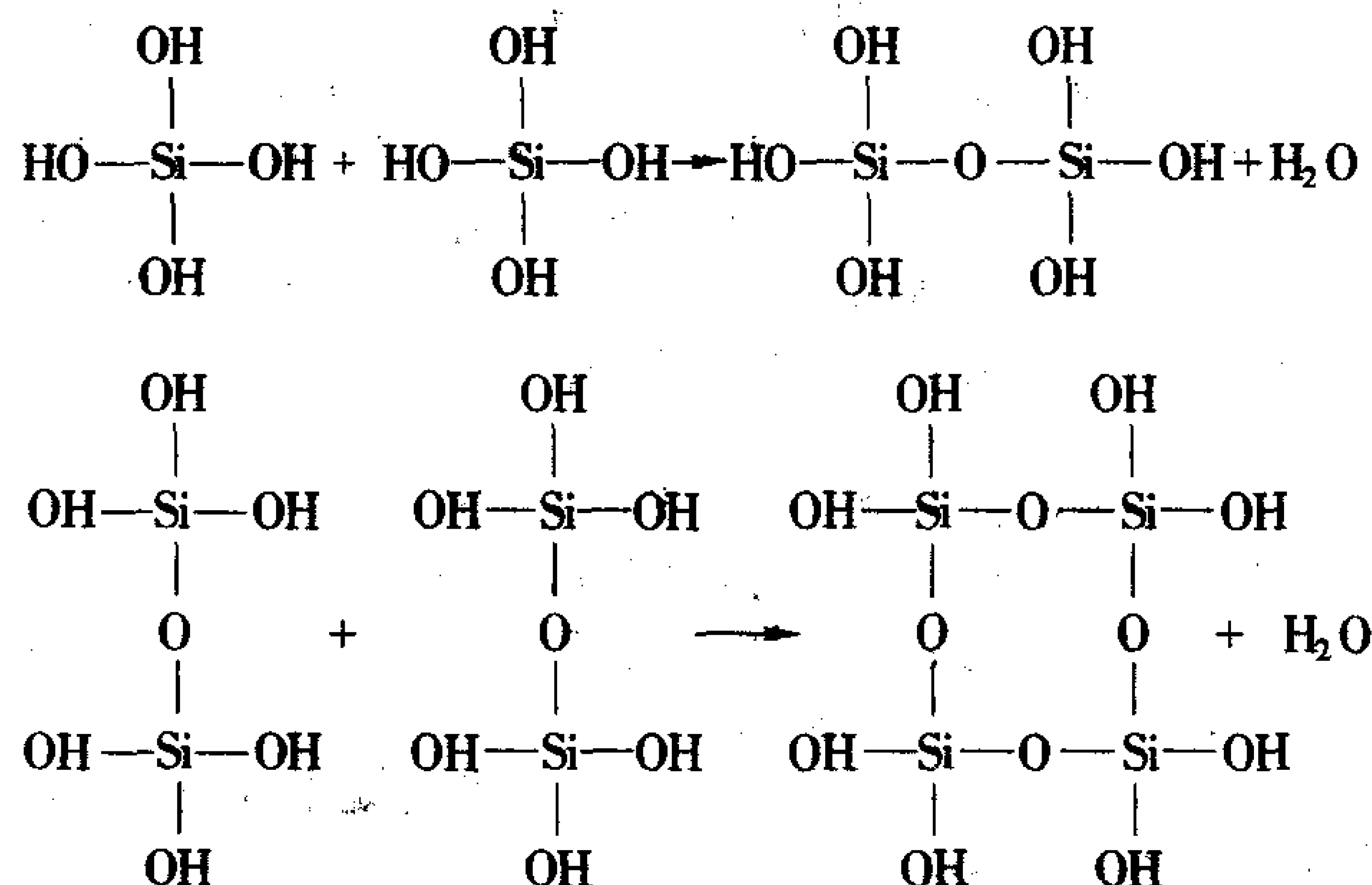
② 破坏硅酸溶胶的稳定条件，使其随混合液中的碱度的下降而不断从溶液中析出和凝聚，从而使反应不断进行。其总的化学反应为：



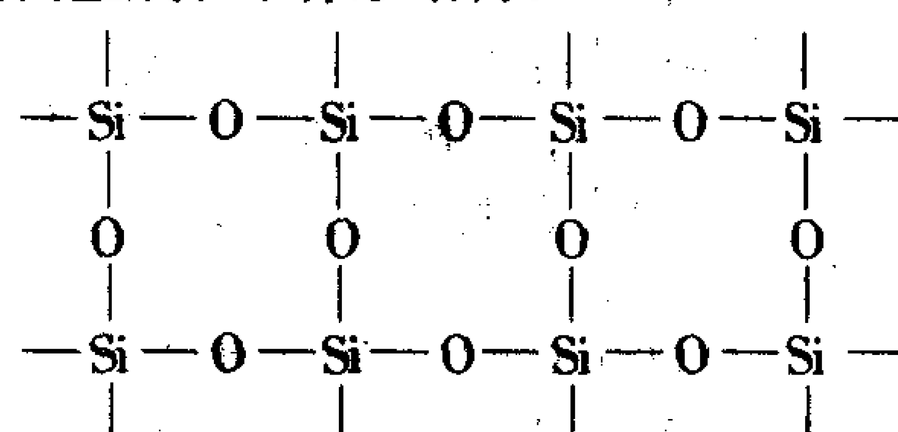


$$2Na_2O \cdot nSiO_2 + Na_2SiF_6 + 2(n+1)H_2O \longrightarrow 6NaF + (2n+1)Si(OH)_4$$

硅酸凝胶的单个粒子是不稳定的，要逐步通过水分子的氢键而引起硅酸凝胶的缩合。缩合过程可按下式进行：



最后趋向生成以下体形结构：



实际上这个缩合过程是相当缓慢的，而且缩聚反应所得的二氧化硅聚合体亦非结晶态而是无定形的。二氧化硅凝胶是连续固相中具有无数微小毛细管的物相。

需要说明的是，由于反应生成物氟化钠对水玻璃有凝析作用，因此水玻璃与氟硅酸钠的反应不能进行到底，反应率一般在 70%～85%之间。但是水玻璃与氟硅酸钠的硬化过程并不以上述反应的基本停止而结束，而将随着硅酸凝胶的脱水、聚合继续进行。

2）密实机理　水玻璃与氟硅酸钠的反应生成物的基质是多孔的硅酸凝胶，硅酸凝胶在从弹性胶体向具有固体性质的凝胶这一胶态转变过程中，要不断地脱水和缩聚，而形成具有无数微小细孔的连续相。由于液体水玻璃中含有约占 60%的水，其中除一部分水要胶凝为水化硅酸盐外，大部分游离水要随着硬化过程的进行，不断地向大气中扩散迁移，结果在水玻璃凝胶固体中留下许多细孔和毛细孔通道，导致气孔率大、密实性差。

国内外的研究资料和我国的过程实践已经证明，掺入外加剂可以大幅度地提高水玻璃耐酸混凝土的密实性和遏制酸液的渗透能力，它已成为改进水玻璃耐酸混凝土技术性能的重要手段。外加剂密实耐酸混凝土的密实机理不是因为外加剂与水玻璃或其他硬化产物发生了化学反应，而是由于外加剂的加入，它的扩散效应调整了水玻璃耐酸材料的孔结构；它的保水作用延缓了自由水的迁移速率，以及外加剂在酸性条件下的聚合产物，给结构以附加密实度等物理因素的作用。

（3）水玻璃混凝土（砂浆）的施工

耐酸混凝土（砂浆）的施工包括原材料的准备、搅拌、浇捣、养护和酸化处理等过程。

水玻璃耐酸混凝土（砂浆）应采用强制式机械搅拌，搅

拌时现将细集料、粉料氟硅酸钠、粗集料依次加入搅拌机内干拌 1 min，然后再加入水玻璃湿拌 2～3 min 即可。当工程量很小时，也可采用人工拌合，每次的拌合量以 30～50 L 为宜。人工拌合时必须反复揉搓，直至集料全部被水玻璃浆裹覆为止。

水玻璃类材料的施工温度以 15～30℃ 为宜，低于 10℃ 时应采用加热保温措施。但不允许直接加热。原材料使用时的温度不宜低于 10℃。水玻璃类材料硬化时间和施工温度、拌合时间的大致关系为表 10.3-37 所示。

表 10.3-37 水玻璃类材料硬化时间和施工温度、拌合时间的大致关系

施工温度与硬化时间的大致关系（拌合时间约 2 min）		拌合时间与硬化时间的大致关系（常温下拌合）	
施工温度/℃	硬化时间/min	拌合时间/min	硬化时间/min
10	41	1	29
15	34	2	22
20	24	3	18
25	21	4	15
30	14	5	12

水玻璃类材料在不同养护温度条件下的拆模时间和养护时间如表 10.3-38 所示。

表 10.3-38 不同养护温度条件下的拆模时间和养护时间的大致关系

养护温度与拆模时间的关系		养护温度与养护时间的关系	
养护温度/℃	拆模时间	养护温度/℃	养护时间
10～15	不少于 5 昼夜	10～20	不少于 12 昼夜
16～20	不少于 3 昼夜	21～30	不少于 6 昼夜
21～30	不少于 2 昼夜	31～35	不少于 3 昼夜
31～35	不少于 1 昼夜	—	—

5.6.3 聚合物混凝土（砂浆）

聚合物混凝土（砂浆）是聚合物－混凝土复合材料的简称。它是在水泥材料的基础上，以各种不同方式与有机高分子材料相结合所制得的一种混凝土的总称，包括聚合物水泥混凝土（PCC）、树脂混凝土（PC）、聚合物浸渍混凝土（PIC）三类。

（1）聚合物水泥混凝土（砂浆）

聚合物水泥混凝土是一种以有机高分子材料替代部分水泥，并与水泥共同作为胶凝材料的聚合物混凝土。通常是在搅拌水泥混凝土的同时掺加一定量的聚合物。水泥的水化与聚合物的固化同时进行，相互填充形成整体的结构。根据所有聚合物的形态不同又可分为聚合物胶乳水泥混凝土、再分散聚合物粉末水泥混凝土、水溶性聚合物水泥混凝土和液体树脂水泥混凝土。

1）聚合物胶乳水泥混凝土（砂浆） 聚合物胶乳是一种聚合物颗粒（粒径为 0.05～5 μm）的水分散体，固体含量一般在 40%～50%之间。与其他液体树脂和有机单体相比，聚合物乳液的主要优点为无毒性，使用时不必采用任何相应措施。

① 聚合物胶乳水泥混凝土（砂浆）的结构形成 聚合物胶乳水泥混凝土的结构形成过程为：首先，随着水泥水化产物凝胶的形成，液相被氢氧化钙饱和，最初拌合时均匀分布在水泥浆体中的聚合物胶粒开始聚结在水泥水化产物凝胶－未水化水泥复合颗粒的表面；接着，随着水泥水化的进行，聚合物被局限到毛细孔内，并随着水分减少而开始堆集，同时聚合物与集料颗粒产生黏附作用；最后，乳液中的水分最终被水泥水化完全耗尽，聚合物颗粒紧密堆集形成聚合物膜层，与水泥水化产物相互交叉，形成具有整体网状结构的聚合物－水泥复合胶结材，起着胶凝集料的集体作用。

② 聚合物胶乳水泥混凝土（砂浆）的制作工艺

（a）原材料 聚合物乳胶水泥混凝土的组成材料除水泥、砂、石、水外，主要的为聚合物乳胶液及其他助剂，如稳定剂、消泡剂等。目前常用的聚合物乳胶有 SBR、PAE、EVA 等。

（b）配合比 与普通水泥混凝土相比，聚合物水泥混凝土材料的抗拉、抗折强度高，延性、黏结性、耐久性好。这些性能主要取决于材料中的聚合物品种及掺量，因此胶乳中所含聚合物固形物重量与水泥重量的比例（简称聚灰比）是配制聚合物水泥混凝土材料的一项重要技术参数，而水灰比则主要根据施工和易性来考虑。

根据现有经验，聚合物乳胶水泥砂浆的配合比范围为：水泥:细集料＝1:2～1:3，聚灰比 5%～20%，水灰比 30%～60%。聚合物乳胶水泥混凝土的配合比一般选择：聚灰比 5%～15%，水灰比 30%～50%。

（c）制作方法 成形工艺简单是聚合物水泥混凝土材料的最大优点。一般先将乳胶（必要时加其他助剂）和水混合均匀，再倒入事先混合好的水泥、砂、石中拌合均匀。乳胶易带入气泡，尽管加有消泡剂，但搅拌时间及速度仍应控制。通常要求在 1 h 内完成搅拌料的成形。乳胶有很好的黏结性，因此成形结束后，设备要彻底清洗。并建议用质量较好的脱模剂。由于加入乳胶，造成抹面较困难，一般反复抹面 2～3 次即可，过度抹面容易将表面已经固化的聚合物带起来。施工温度以 5～30℃ 为宜，低温条件下，可用早强水泥或超快硬水泥，也可用铝酸盐水泥。聚合物乳胶水泥混凝土的养护与普通水泥混凝土不尽相同。水泥水化需要水分，而乳胶却需要干燥条件固化成膜。研究指出，干湿交替的养护制度较好。如 1～3 d 或 7 d 湿养护，以保证水泥水化，然后干养护，促使聚合物成膜。

③ 聚合物胶乳水泥混凝土（砂浆）的性能

（a）新拌聚合物胶乳水泥混凝土（砂浆）的性能 与普通水泥混凝土相比，新拌聚合物胶乳水泥混凝土有较好的工作性，在相同坍落度条件下，所用水灰比可随聚灰比增大而减小。此减水作用显然对强度发展及减少干缩有利。乳胶有一些引气作用，少量气泡对改善和易性有好处，并能改善材料的抗冻融性。气泡太多则将造成强度降低。一般，聚合物胶乳水泥砂浆的含气量在 5%～20%之间，聚合物胶乳水泥混凝土的含气量约为 2%。

（b）硬化聚合物胶乳水泥混凝土（砂浆）的性能

a）强度 与普通水泥混凝土相比，聚合物胶乳水泥混凝土（砂浆）的抗弯、抗拉强度有较大增加，这一方面是因为聚合物本身的抗拉性能普遍优于水泥，另一方面是因为聚合物改善了水泥与集料的界面黏结。

b）变形性能 显微研究表明，在胶乳改性砂浆横断面的扫描照片中，可清楚地看到胶乳形成的纤维像桥一样横跨在微裂缝上，有效地阻止了裂缝的形成和贯通。所以，胶乳改性混凝土（砂浆）的断裂韧度、变形性能都比普通水泥混凝土（砂浆）有很大提高，弹性模量也有明显减小。

c）密实性 由于胶乳膜一般都具有封闭性，因此聚合物水泥混凝土（砂浆）的吸水率显著减少，密实度和抗渗性能显著提高，聚灰比越大，效果越明显。与普通水泥混合材料相比，聚合物水泥混凝土的总孔隙率降低，因此抗冻性能有所改善。

d）耐化学稳定性 聚合物胶乳水泥混凝土（砂浆）的

耐化学腐蚀与聚合物的性质、掺量、腐蚀剂的性质等因素有关。由于含有无机水泥，一般不能抵抗无机酸、有机酸，尤其是硫酸的侵蚀。同时，有机溶剂对聚合物胶乳水泥混凝土（砂浆）中聚合物有一定腐蚀作用。

2）再分散聚合物粉末水泥混凝土（砂浆）　再分散聚合物粉末水泥混凝土（砂浆）的原理基本与聚合物胶乳水泥混凝土一样。只不过用的是聚合物粉末而不是聚合物乳胶。通常是将聚合物粉末干拌到水泥与集料的预拌物中，然后再加水湿拌。聚合物粉末在湿拌过程中重新被乳化，从而与聚合物胶乳一样对水泥混凝土起改性作用。

3）水溶性聚合物水泥混凝土（砂浆）　在水泥混凝土中加入少量水溶性聚合物粉末和水溶液，其目的通常是改善拌合物的和易性，而对力学性能的改善无多大的作用，甚至可能随聚合物加量的增加而降低。与普通水泥混凝土相比，加入水溶性聚合物，可明显提高浆体的保水性，这对浆体与多孔基底的黏结强度是十分有利的。

4）液体树脂水泥混凝土（砂浆）　把热固性树脂，如不饱和聚酰树脂或环氧树脂等直接加入水泥混凝土拌合物中，在水泥水化的同时，引发树脂产生聚合反应。结果形成聚合物和水泥水化产物相互交叉的网络结构，其作为胶凝相将集料牢固地黏结在一起，从而产生较高的力学性能。液体树脂水泥混凝土（砂浆）的工作性能不如普通水泥混凝土，但是其强度、黏结性、防水性、耐化学腐蚀、耐磨、抗冻融性能大大优于普通水泥混凝土。

（2）树脂混凝土（砂浆）

树脂混凝土是指一种完全用液体树脂代替水泥为胶结料而制得的复合材料。与普通混凝土相比，树脂混凝土的优点为：不存在水泥水化后残余水留下的内部孔洞；材料内部无水分，有较好的抗冻性；不用碱性水泥，材料有较好的耐酸性；硬化快，施工周期短。

1）树脂混凝土（砂浆）的制作方法

① 主要组成材料

（a）胶结材料　防腐蚀用的树脂混凝土的胶结材料主要有不饱和聚酯树脂、环氧树脂、呋喃树脂及环氧焦油树脂等。

（b）粉料和集料　粉料和集料对树脂混凝土的性能有很大的影响，使用时应满足一定要求。

（c）其他材料　树脂本身不会硬化，因此在制造树脂混凝土时，还需掺加适当的硬化剂。树脂品种不同，对应的硬化剂亦不同，即使同一品种的树脂，硬化剂也多种多样。有的树脂常温时黏度较大，不能满足工艺要求，所以使用时常需添加稀释剂，以达到降低黏度，满足工艺的要求。

② 配合比设计　树脂混凝土的配合比设计一般包括以下3个步骤：

（a）根据最密实堆积，采用连续级配或间断级配的集料（粉、砂、石）设计集料级配，从而使聚合物黏结料的用量尽可能减少；

（b）根据对工作时间的要求，以及对硬化后材料性能的要求，确定树脂与硬化剂的比例；

c）根据对拌合料工艺的要求，如和易性、泌水性、离析等，及对硬化后材料技术性能的要求确定树脂与集料的比例。根据经验，树脂砂浆配合比的大致范围为：胶结材:粉料:细集料＝1:0～1.5:3～7；树脂混凝土配合比的大致范围为：胶结材:粉料:集料＝1:1～1.5:8～8.5。

③ 制作方法　由于树脂混凝土硬化反应较快，拌合料黏度大，一般都用机械拌合。拌合方式有间歇式搅拌和连续搅拌两种。树脂混凝土的拌合方式一般为：聚合物黏结剂和硬化剂等助剂先搅拌1～3 min，然后加入事先干拌均匀的粉料和集料继续拌合3～5 min。树脂混凝土的施工方法与普通混凝土基本相同。

2）硬化过程　不论采用何种树脂，树脂混凝土的硬化过程都是放热反应过程，放热峰都比较高。树脂混凝土的硬化大体可以分为三个阶段。

第一阶段为工作阶段，是指加入硬化剂以后的最初30 min左右。该阶段的基本特征是树脂的硬化反应刚刚开始，化合物的温度变化不大，树脂混凝土未凝固有一定的可塑性。此时基本上没有收缩，也无危害，不会引起内应力和开裂现象。

第二阶段为硬化阶段。该阶段视树脂的不同而有差别，通常为0.5～48 h。加热时可缩短到几小时。该阶段内树脂混凝土逐渐硬化，并有明显放热特征，产生大量热量，因而混凝土的温度升高。此阶段收缩增长很快，也较大，产生较大的内应力，引起材料的弹性结构局部松弛。

第三阶段为最终硬化阶段。这一阶段约在1 d到14 d以上。此时材料有较高的硬度和一定的脆性，虽然次阶段收缩不一定很大，但对结构产生裂缝的危害却较大。

3）树脂混凝土（砂浆）的性能　树脂混凝土和普通水泥混凝土相比，不仅仅是胶结材料的变化，更重要的是胶结材料的性质有很大的差别，因而赋予树脂混凝土的性能以许多新的特点。

① 强度　树脂混凝土的强度高，尤其是抗弯强度和抗拉强度较高，抗压强度一般可达80 MPa以上；早期强度高，1 d龄期强度可达28 d强度的50%以上，3 d龄期强度可达28 d强度的70%以上，因此可以缩短养护期，有利于冬季施工和快速修补；黏结强度高，不论是对水泥制品还是石材、金属、木材以及其他材料的黏结性都很好；强度对温度的敏感性很强，与水泥混凝土相比，树脂混凝土的耐热性较差。

② 收缩　树脂混凝土的收缩率比水泥混凝土要大几倍到几十倍，因此在工程中经常发生树脂混凝土的裂缝和脱层等疵病。

③ 变形性能　由于树脂等高聚物不是一种脆性材料，而且变形性能比较大，因此树脂混凝土的变形量要比水泥混凝土大得多。

④ 抗渗性、抗冻性、抗水性　硬化后的树脂混凝土具有致密的抗渗结构，其孔隙率一般仅为水泥混凝土的几分之一，几乎是一种不透水的材料，因此其抗渗性特别好，抗冻性极好，同时有较好的抗水性，但要注意不要在沸水条件下使用。

⑤ 化学稳定性　树脂混凝土由于结构致密，孔隙率低，组成材料有较好的耐腐蚀性，所以其化学稳定性较水泥混凝土有一定提高，由于树脂混凝土中不存在耐酸性较差的水泥水化产物，因此又以耐酸性的改善最为明显。

（3）聚合物浸渍混凝土（砂浆）

聚合物浸渍混凝土是一种用有机单体浸渍水泥混凝土内部孔隙并经聚合处理而成为一体的有机无机复合的新材料。聚合物浸渍混凝土的主要特征是强度高，可比普通水泥混凝土的强度提高2～4倍；混凝土的密实度显著改善，几乎不吸水、不透水，因而抗冻性也好；耐化学侵蚀能力有一定提高，特别是对硫酸盐、碱和低浓度的酸有较强的耐腐蚀性能。

1）主要原材料　PIC的主要原材料包括单体浸渍液及混凝土（砂浆）基材两种。单体浸渍液的主要成分常为低黏度的乙烯基单体，如甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、丙烯酸丁酯、丙烯酸甲酯等。这些单体可单独使用，也可根据其价格及性能要求混合使用，以降低成本。单体浸渍液中还应添加适当的外加剂及改性剂，如交联剂、塑化剂、引气剂、促进剂、阻聚剂、偶联剂等。交联剂可缩短聚合反应时间，提高产品性能，阻聚剂的作用是提高剩余浸渍液的稳定性，有利

于剩余浸渍液的保存及重复使用。差不多所有的水泥基材料如水泥砂浆、混凝土、石棉水泥板、钢丝网水泥，甚至石膏制品都可以用作被浸渍的基材，PIC对性能的改善主要是通过改变材料孔结构而起作用的。

2）预制构件　聚合物浸渍混凝土（砂浆）预制构件的工艺流程见图10.3-39。干燥的目的是排除基材中的水分，用150～175℃热风干燥1～2 d基本上能去掉自由水。抽真空可加快浸渍速率并提高浸填率，完全浸渍对提高强度是十分必要的，但是当主要考虑耐久性时，则可用不抽真空的加压浸渍工艺，使浸渍液只渗入基材0.5或0.75深度，称之为局部浸渍，其目的主要是改善混凝土表面的性能。液态单体转化为固态聚合物可采用辐射法、化学法、加热法。其中，热水聚合工艺简单，又可减少单体挥发损失，为最常用的聚合方法。

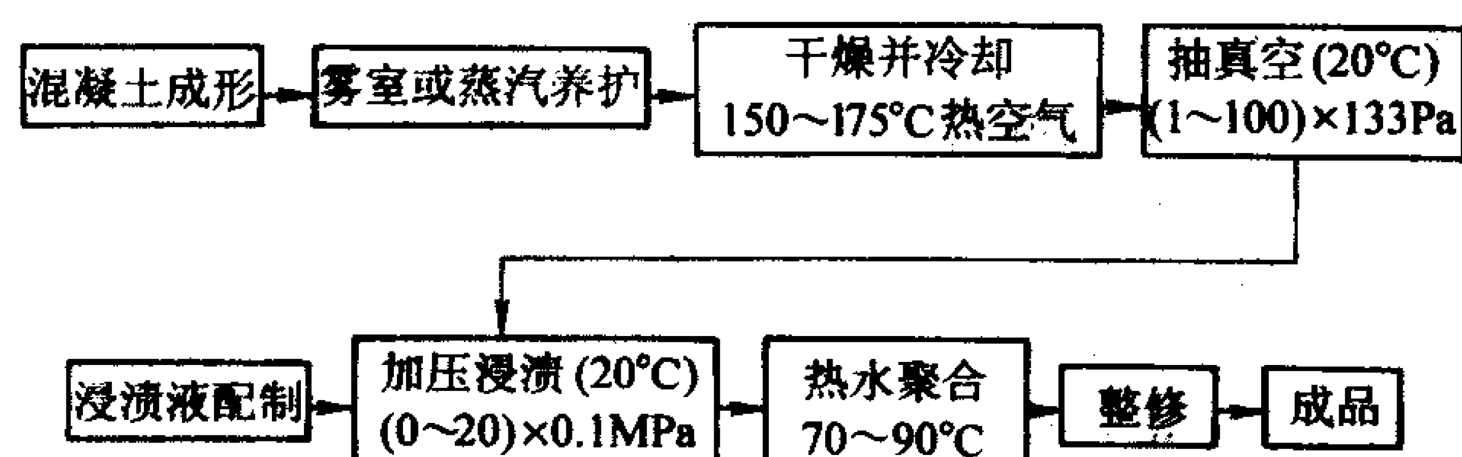


图10.3-39　预制构件聚合物浸渍工艺

3）现场浸渍　预制构件浸渍工艺复杂，造价较高，制件尺寸受浸渍容器限制，因此应用受到限制。而现场浸渍工艺相当简单，成本低、能耗小、无剩余单体回收问题。混凝土表面经聚合物浸渍后其表面强度、硬度、抗渗性、抗冻融性都有明显改善，具有较大应用前景。

现场浸渍的施工工艺包括混凝土表面干燥脱水、冷却、浸渍液浸泡、加热聚合、浸渍深度检测、表面清理等步骤。

5.7 补偿收缩混凝土

补偿收缩混凝土是一种适度膨胀的混凝土，利用产生的膨胀来抵消混凝土由于干燥、温度以及荷载等作用引起的全部或大部分收缩，因此可避免或大大减轻混凝土的开裂。此外，补偿收缩混凝土还具有良好的抗渗性和较高的强度，是一种比较理想的结构抗渗材料。

有关膨胀混凝土的补偿收缩机理，各国学者都提出了不同的看法，但混凝土抗裂性是一个综合指标，它与混凝土的抗拉强度、极限延伸率、弹性模量和收缩等均有关。

配制补偿收缩混凝土既可用普通集料，也可用轻质集料；补偿收缩混凝土既可用于现浇的混凝土结构，也可用于预制构件和装配整体式结构。由于其具有抗裂性好、抗渗性好及早期强度高等特点，因而广泛用于地下建筑、液气储罐、屋面、楼地面、路面、机场、接缝和接头中。随着建筑业的发展，补偿收缩混凝土的应用范围还会不断扩大，将来在许多方面会取代普通水泥混凝土。

5.7.1 配制补偿收缩混凝土的注意事项

配制混凝土时除必须参照配制普通混凝土时关于原材料、配合比、称量、搅拌、质量控制等的有关规定外，还应针对补偿收缩混凝土的性能特点注意以下几点。

（1）原材料应用注意事项

1）水泥和膨胀剂　水泥和膨胀剂是补偿收缩混凝土中的主要材料，其掺量的大小对混凝土的性能影响很大，因此必须严格控制水泥和膨胀剂的称量准确性，水泥的误差不得超过1%，直接掺加膨胀剂时，误差不得超过0.5%。为保证补偿收缩作用的发挥，每立方米混凝土中水泥的用量不少于280 kg。同时水泥的质量对补偿收缩混凝土也有很大的影响，因此必须选择合格的水泥。在正常的情况下，储存期不得超过90天，对超期的水泥，需通过膨胀率试验后才能使用。

2）集料　补偿收缩混凝土用集料必须保证坚固洁净，符合国家标准的要求，还要选用适宜的品种，必须注意有些集料对混凝土的膨胀率和干缩率有不利影响。另外，采用间断级配的集料有利于提高膨胀性能，轻集料混凝土具有很好的发展前景。

3）拌合水　补偿收缩混凝土用水的质量必须符合混凝土用水的标准。由于膨胀水泥早期水化作用进行较快、需水量较普通水泥高，因此补偿收缩混凝土的用水量较同坍落度的普通混凝土多，用水量的增加会增大水灰比，从而使混凝土的膨胀率减少和干缩率增加，因此在满足施工条件的情况下应尽量减少用水量或掺加一些高效减水剂或超塑化剂。

4）外加剂　由于同一种外加剂对不同的补偿收缩混凝土、不同的外加剂对同一种补偿收缩混凝土都会产生不同的效果，因此补偿收缩混凝土掺加外加剂时必须慎重，无论掺加何种外加剂、能否掺加、掺量多少都必须通过试验确定后才能正式用于工程。

（2）配合比设计注意事项

1）水灰比的选定　由于不同的膨胀水泥具有不同的强度－水灰比关系曲线。因此水灰比确定时通常要预先选用3～4个水灰比，通过试验找出其强度－水灰比关系曲线，再根据要求的强度在强度－水灰比关系曲线上选定水灰比。

2）用水量的确定　依据选定的水泥用量（不少于280 kg/m^3）和选定的水灰比计算混凝土的单位用水量，并根据施工所要求的坍落度来核对用水量是否合适。

3）砂率的确定　根据工程经验，补偿收缩混凝土的砂率与普通水泥混凝土比一般应低1%～2%。

4）强度与膨胀试验　依据以上确定的各材料的用量进行补偿收缩混凝土的试配，试配时一方面要核对坍落度，另一方面要进行强度与膨胀试验，以检验强度和膨胀率是否符合设计要求。

在强度和膨胀率均符合设计要求时，再经过现场试拌调整。便得到工程中所采用的混凝土配合比。

（3）配制程序

由于补偿收缩混凝土的坍落度损失比普通混凝土大，因此拌制时应注意当混凝土温度超过30℃或停放时间超过30 min时，则必须在试配时加做坍落度损失试验。

美国混凝土学会（ACI）于1976年提出的补偿收缩混凝土使用的建议规程中，建议在较高施工温度时，为克服混凝土拌合物坍落度的过大损失，采用表10.3-39中所列的最大坍落度。

表10.3-39　较高温度时采用的最大坍落度

工程类别	配筋基础	沉箱、基础板	梁、板、配筋墙、柱	路面和大体积混凝土工程
坍落度/cm	13	10	15	10

在施工中应严格按照普通混凝土夏季施工的规定，采用冷却措施降低补偿收缩混凝土的出机温度、减缓拌合运输车的转动、缩短运输时间或将运输干料在浇筑现场进行搅拌。

以下为美国混凝土学会针对补偿收缩混凝土的坍落度损失比普通混凝土大的特点提出的两种配制程序，可供施工参考。

1）配制程序A

① 用ASTMC192程序配制补偿混凝土拌合物，但比普通水泥混凝土的用水量增加10%。

② 用ASTMC192（搅拌3 min、停放3 min，再搅拌2 min）

程序拌合物，但比普通水泥正常用水量多加10%的水。

③ 开始先按ASTMC192程序搅拌，确定坍落度，记录为初始坍落度。

④ 继续搅拌15 min，记录为浇筑时的坍落度。经验证明，这种坍落度损失与30~40 min输送时间预计的一致。如果坍落度不符合浇灌要求，则应再调节用水量重复以上程序。

⑤ 制作强度和膨胀试件，测定其强度和膨胀率，并确定混凝土拌合物的其他性能，如容重、含气量、温度等。

2）配制程序B

① 对指定的混凝土拌合物坍落度用ASTMC192程序进行配制。

② 根据ASTMC192程序进行搅拌（搅拌3 min、停放3 min，再搅拌2 min），并确定混凝土拌合物的坍落度。

③ 搅拌机停止运转，在混凝土拌合物表面上覆盖湿麻袋20 min。

④ 加水重新进行搅拌2 min，以得到指定的浇筑坍落度。两次搅拌的总用水量就是经30~40 min输送后得到的适宜工地坍落度搅拌站所需的用水量。

⑤ 制作强度和膨胀试件，测定其强度和膨胀率，并确定混凝土拌合物的其他性能，如容重、含气量、温度等。

5.7.2 施工补偿收缩混凝土的注意事项

由于补偿收缩混凝土所用的膨胀水泥水化所需的水比普通水泥多，因此在施工时，除应严格按照普通混凝土施工规程外，还应特别注意水的问题，要保证足够的供水和防止过早失水，因此应注意如下问题。

1）浇筑补偿收缩混凝土之前，应将所有与混凝土接触的物品均匀充分润湿，与旧混凝土的接触面最好先行保潮12~24 h，遇到干热和有风的情况，更应注意与混凝土接触的物品的湿润。

2）在正式浇筑补偿收缩混凝土之前，应特别注意把钢筋保持在正确位置，以确保钢筋的约束作用，确保混凝土硬化后与钢筋的牢固黏结。

3）补偿收缩混凝土拌合物不泌水、不离析，因此容易产生早期塑性收缩裂缝，坍落度损失也大，因此必须注意早期养护，克服坍落度过大损失而引起的施工困难，在干热多风的施工环境中，应采取挡风、遮阳、喷水等措施，避免由运输和停放时间过长及其他原因造成的停工间歇，应使混凝土的浇筑温度不超过35℃。

4）补偿收缩混凝土浇筑后的保温养护非常重要，浇筑后应立即开始养护，养护时间不少于7天，以充分供应膨胀过程中需要的水分。最好的养护方法是蓄水或连续洒水，也可采用养护剂或塑料薄膜覆盖。

5）由于补偿收缩混凝土的凝结时间较短，所以抹面和修整的时间千万不可过晚。

6）为确保钢筋对补偿收缩混凝土的约束作用，在正式浇筑补偿收缩混凝土之前，应注意把钢筋保持在正确的位置。补偿收缩混凝土在施工过程中会产生少量的膨胀，但对模板的稳定并无危害，因此模板无需进行特殊处理，但要避免漏浆漏水现象。

5.7.3 补偿收缩混凝土构造注意事项

为了使补偿收缩混凝土有效地发挥作用，在构造方面注意下列事项。

1）为保证补偿收缩混凝土与钢筋之间有足够的黏结力，宜采用变截面钢筋或焊接钢筋网，对薄壁构件或薄板也可用钢丝网，但不能用光面钢筋。构件的两侧配筋应尽可能对称，以免产生微翘曲。如配筋集中于构件的一侧，在不配筋的一侧应加配少量补偿收缩的钢筋。在地板或路面等的顶部，补偿收缩的钢筋宜配置在上表面即度的三分之一处。

2）在补偿收缩混凝土中配置的钢筋宜与其他固定杆件或部分接紧，以保证钢筋位置的正确。浇筑时宜将混凝土分成两个塑性层，中间夹钢丝网，这样效果最好。

3）对结构构件一般是配置定量钢筋，在需要收缩补偿的每个方向上，其最小配筋率应取0.001 5。

4）为了减少开孔和角隅附近易产生的开裂，可在设计中尽可能设置施工缝，不设置施工缝时，可在角、孔对角线的垂直方向上配置钢筋，也可加密开孔四周的结构钢筋。

5）除按照设计规范设置隔断缝外，在板、柱或板、墙连接处，为预防膨胀也设置隔断缝，使其互相都不连接以便留有膨胀余地。

6）补偿收缩混凝土的施工缝应与普通混凝土板施工缝同样处理，但缝距可以增大。在室内温度变化较小处，许可连续浇筑1 500m²；在室外或温度变化较大的地方，许可连续浇筑约1 000 m²。

7）补偿收缩混凝土也需设置收缩缝，但间距可大于普通混凝土。在露天温度和湿度变化较大的地方，每两条伸缩缝最大间距可为30 mm左右，在室内或温湿度变化较小的地方，可留60 mm左右，或根据温湿度变化具体定。收缩缝的做法与普通混凝土相同。

8）补偿收缩混凝土中用于控制热胀位移的膨胀缝的位置和设计方法与普通混凝土相同，但热胀位移不宜太大，应能保证在补偿收缩混凝土膨胀阶段产生足够的膨胀。

5.8 装饰混凝土

凡利用色彩造型等艺术加工而制成的具有装饰作用的混凝土，都称之为装饰混凝土。

长期以来，混凝土主要作为建筑工程结构材料来应用。其本身颜色灰暗表面粗糙，因而不宜作为建筑物的装饰。为使建筑物美观，一般要在其表面进行装修饰面，如涂刷装饰涂料、铺贴装饰板材等。这些饰面不仅耗费大量工时和材料，使工程成本增加很多，而且随着使用期的延长，往往会有褪色、剥落、掉砖等现象，严格影响了建筑物的外观。早在20世纪20年代，国内外就有人研究将混凝土直接制成装饰材料的尝试。例如，现浇混凝土清水墙面，把混凝土砌块表面预制成仿天然蘑菇的做法等。20世纪40年代，有人开始研制彩色混凝土，使混凝土一改以往灰暗的颜色。进入20世纪70年代后，随着经济和科技的发展，各种装饰混凝土不断地被研制出来并很快得到推广应用，而且逐渐从应用于中低档的建筑发展到应用于高档建筑，如一些星级酒店宾馆及一些高档的写字楼、公共建筑及别墅建筑等。从目前发展的趋势看，在建筑装饰特别是在建筑物外墙装饰中，装饰混凝土的应用比例已越来越大。随着装饰混凝土质量和性能的不断改进和品种的不断增加，装饰混凝土的应用必将会越来越广泛。

5.8.1 装饰混凝土的分类

根据施工方法不同，装饰混凝土目前可分为以下3类。

1）着色装饰混凝土　着色装饰混凝土主要指白色混凝土和彩色混凝土。白色混凝土是以白色水泥为胶凝材料，白色或浅色矿石为集料，或掺入一定数量的白色颜料配制而成的基色为白色的装饰混凝土。而彩色混凝土则是以彩色水泥为胶凝材料，以彩色集料和白色或浅色集料按一定比例配制而成的各种色彩的装饰混凝土。白色混凝土和彩色混凝土的成形工艺基本相同。着色混凝土按着色方式又可分为整体着色混凝土和表面着色混凝土。

2）清水装饰混凝土　清水装饰混凝土是经过成形、模制等塑性处理后，使混凝土外表面产生具有设计要求的线、图案、凹凸层次，并保持混凝土原有外观质地的一种装饰混凝土。其基层与装饰层使用相同材料，采用一次成形的加工

方法，具有装饰工效高、饰面牢固、造价低等优点。

3）露集料装饰混凝土　露集料装饰混凝土即外表面暴露集料的混凝土。其基本做法是将混凝土表面除去少量水泥浆，使粗细集料适当外露，以天然集料的色泽、粒形、排列、质感等达到外饰面的美感要求。其施工工艺有两种，一种工艺是在浇筑的混凝土尚未完全硬化前通过水洗、酸洗或缓凝等方法使混凝土集料外露，达到一定的装饰效果；另一种工艺是在浇筑的混凝土硬化后用水磨、喷砂、抛丸、凿剁、火焰喷射或劈裂等手段使混凝土集料外露，以满足表面装饰需要。

5.8.2　装饰混凝土的施工及制作工艺

（1）着色混凝土施工及制作工艺

混凝土自身和表面着色是装饰混凝土色彩的主要来源。混凝土着色是使粗集料、细集料、水泥和颜料均匀地混合成一体，但粗、细集料并不被着色，而是在一定条件下保持其固有的颜色。混凝土的彩色效果主要是由着色材料（颜料）直接制作法和水泥浆的固有颜色混合的结果。着色混凝土的着色方法主要有以下几种。

1）用白色水泥和彩色水泥　采用白色水泥或彩色水泥作为混凝土中的胶凝材料可以制作各种颜色的整体着色装饰混凝土，制作工艺简单，容易保证均匀的色调，耐大气稳定性好，抗碱性强。但采用白色水泥或彩色水泥的成本比普通混凝土高。

2）采用彩色化学外加剂着色法　彩色化学外加剂着色法是将颜料和其他改善混凝土性能的外加剂一起充分混合磨制而成。由于这种色浆是专门生产的，控制严格，质量均匀，甚至几年也不会有什么变化。它不同于其他混凝土着色料，除使混凝土着色外，还能提高混凝土各龄期的强度，改善拌合物的和易性，对颜料和水泥有扩散作用，减少浮浆、盐析现象，能在混凝土中均匀分布以使颜色均匀。

3）无机颜料着色法　在混凝土中直接加入无机矿物氧化物颜料，也能使混凝土着色。配制彩色混凝土的颜料应不溶解于水，其颗粒应比水泥粉末细，能均匀地分散在混凝土中，以获得均匀的色调。另外，颜料还应能耐碱、耐光、耐风化、耐酸雨，在大气中长期不褪色。颜料要基本上属于惰性，不与混凝土成分发生有害反应，在正常掺量下对制品强度影响不大。同彩色化学外加剂比较，使用颜料的优点是比较廉价。用颜料着色的方法通常有混合法和粉饰法两种。混合法即把矿物晶体颜料掺入混凝土拌和料中，使其成为混凝土的组分之一，使混凝土整体着色。这种方法的缺点是将混凝土完全着色，不仅费用大，有些颜料还可能损害混凝土的强度。粉饰法即在混凝土抹平、压实、表面水分蒸发后撒上颜料，待颜料从混凝土中吸收水分后，再抹平压光一次。适用于这种方法的色彩是褐红色、瓦红色、绿色、棕色、黑色、米色等。这类颜色适于铺设轻便交通道或人行道的路面。另外，也可以在混凝土基体外涂饰一层彩色砂浆或彩色混凝土，一般用于外墙装饰。

4）染色剂染色法　混凝土着色的另一种方法是将化学染色剂施加于已养护的混凝土上。使用的化学染色剂是一种金属盐的水溶液，它侵入混凝土并与之反应，从而在混凝土孔隙中生成难溶的、抗磨的颜色沉淀物。染色剂含有稀释的酸，可以缓慢地侵蚀混凝土表面，使染色剂成分渗透得更深，反应更加均匀。染色剂应施加在其龄期至少为一个月的已养护的混凝土上，并且要清除掉阻碍染色剂溶液浸透和与混凝土起反应的一切杂质。该法着色以黑、绿、红褐及黄褐色为主，其中褐、黑二色适于耐磨的混凝土。由于染色剂对混凝土表面有一定的侵蚀、损坏，着色后的混凝土表面应以彩色的石蜡打磨养护，缺陷处应以同色料浆修补。

5）干撒着色硬化剂　干撒着色剂是由细颜料、表面调节剂、分散剂等拌制而成的，可以对新浇混凝土楼地板、庭院、水池底、人行道、汽车道及其他水平表面进行着色、促凝和饰面。对于工业或其他商业用楼板、坡道和装载码头等要求高抗磨和防滑的地方，在干撒着色硬化剂制品的制造中还应掺入金刚砂或金属集料。这种着色方法只适用于水平表面，而不适用于大面积的垂直表面。养护应采用专门的彩色养护石蜡。

干撒着色剂产品是不闪光的，颜料必须耐碱（CaO）并且能抗紫外线，具有耐光性。着色剂所包含的集料颗粒应按硬度和纯度进行选择，并通过各种筛孔进行分级，以使表面具有密实性和耐磨性。

6）浸渍着色法　先将初凝混凝土表面粗略加工或使集料表面暴露，养护至一定龄期（1～3天）时，用颜料液体浸渍混凝土的表面。由于混凝土或砂浆中水泥尚未完全水化，水泥具有吸收作用，这时浇到表面的颜料液体被吸入混凝土或砂浆内部一定深度，在表层形成一定的色彩。

（2）清水装饰混凝土施工及制作工艺

清水装饰混凝土是依靠混凝土自身的质感和花纹获得装饰效果的。其制作工艺有反打和正打两种。反打是指采用凹凸的线型底模或模底铺加专用的衬模来浇筑混凝土，利用模具或衬模线型、花饰的不同，形成凹凸、纹理、浮雕花饰或粗糙面等立体装饰效果，多用于预制混凝土墙板或砌块，也有现场立模现浇成形的；正打是指浇筑混凝土后制作饰面，即在平模浇筑混凝土后铺筑一层砂浆，再用手工或专用机具做出线型、花饰、质感，如扫刷、抹刮、滚压、用麻袋布、塑料网或刻花橡胶、塑料等做出花饰的混凝土，主要用于装配式大型墙板。在确定其成形工艺时，除考虑一般节点连接、结构、热工等构造要求及强度、表观密度、配筋等质量要求外，还必须充分考虑有关装饰质量方面的要求，如外形规格、表面质量、颜色匀实及形成设计规定的线型、质感等。

1）模具或衬模浇筑混凝土工艺　模具浇筑混凝土的模具一般采用钢模。要求钢模尺寸准确、整体刚性好；模板拼缝、焊缝饱满，打磨平整光洁、成形时制品上不留痕迹；模板的组装与拆除灵活方便，侧旁开启时应能先平移再翻转；外形尺寸误差应控制在完成装修面的质量要求与允许偏差幅度以内。目前使用的钢模板出于以钢代木的要求，多数不能达到上述质量要求。要全面达到装饰混凝土的综合效果，必须采用符合设计与成形工艺要求的钢模板，为确保装饰质量，可在钢模内垫衬模。

在模板上创造条件，使混凝土脱模后即具有设计规定的线形、质感，是模具浇筑装饰混凝土成形工艺的基本环节。钢模加工尺寸可以达到很高的精度，甚至表面粗糙度还可降到很低，如立面或线型要外罩涂料，则模板不宜过于光滑。

直接在钢模板上加工成线条，固然是成形装饰混凝土表面纹理质感最好的形式，但加工费事，不易改变图案，经济上也不合理。较好的办法是采用另加其他材料制成的衬模形成表面质感。用作衬模的材料有硬质材料，如木材（经聚合物处理）、钢材、玻璃钢或硬塑料等，软质材料可用各种合成橡胶或软塑料等。要求衬模与混凝土间的黏附力不大，便于脱模，最好有一定弹性，以便形成条纹质感时，可采用较小的脱模锥度，不致损伤线型，使设计更加灵活。衬模本身要有良好的质感，或易于加工成所需的纹理；衬模要便于与钢模临时固定、周转时所需的维修工作量小、撤换方便；要能经受旋转钢筋网片、浇筑和振捣时的机械磨损，用于冬季施工或蒸汽养护时能耐温度化；要求衬模的耐碱性要好、尺寸稳定、变形小、可多次反复使用，且成本不可太高。

预制平模反打工艺是通过在钢模底面上做出凹槽或安置衬材，使浇出的混凝土表面能形成各种线形。预制反打条件

下采用衬模，只要材料选择得当，适当固定，工艺比较简单。型的花纹比较自由，脱模吸附力小，边角不黏脱，线条整齐，撤换也比较方便。同一块试验板钢模成形与软衬模成形尺寸完全相同的竖线条，在棱角整齐、挺拔性上效果截然不同，存在的问题是当前某些合成材料供应价格偏高，国内立模浇筑成形工艺采用衬模的经验还不多。

预制平模反打工艺不能在混凝土表面另行抹灰或做有一定厚度的其他饰面层来弥补墙外形尺寸或质量方面的缺陷。因此成形墙体或预制板材时，必须一次做到外形规格准确，大面平整，线条规矩，表面没有孔洞、气泡和龟裂现象。

混凝土制品表面出现的发丝裂缝，在大气中尘埃积聚时会使裂缝颜色变黑，影响美观；微漏浆现象会使装饰混凝土成为废品或至少带来影响质量及造价的修补工作量；表面如有孔洞、麻面或碰损时不仅严重影响美观，而且很难修补。以上质量问题应特别注意，并应杜绝板接缝处的漏浆现象。只要混凝土配合比与流动度合理、振捣密实、模板不漏浆，制品表面就不会出现孔洞与麻面等不良现象。

可能引起表面质量的另一个问题是制品表面有线型时布置在凹处的钢筋，特别是绑扎甩下的铅丝头等的防锈保护层可能不够厚，铁锈体积膨胀会使该处混凝土爆裂，带色的锈水挂流污染立面。因此，钢筋网片设置位置应能保证最凹处保护层的必要厚度。

为了保持制品表面颜色基本均匀一致，所用原材料要保持稳定供应，水泥必须是同一工厂、同一牌号的产品，砂石、石碴也必须是取自同一产地的同一规格材料。

保持制品表面清洁，免除钢模铁锈污染和脱模剂残迹是保证质量的另一重要因素。脱模多数带油性，油渍不仅妨碍涂料正常黏附，还会吸附很多的脏污，甚至渗透至后加的涂层表面上。铁锈对混凝土的附着力强，不易清除。二者虽然都不是永久性的，却都能延续很长时间，给建筑立面带来不良影响。因此，要正确选择脱模剂品种，不能用废机油直接作装饰混凝土的脱模剂。对装饰混凝土用脱模剂的基本要求如下。

① 脱模性能好；

② 适当的涂抹量不会残留在制品表面，出现残渍也能很快消失；

③ 不影响混凝土强度，不引起面层粉化、疏松等；

④ 配制、使用方便，价格合理。

目前常用皂化混合油虽不够理想，但含油量少，基本可用，其原料配比如下。

原料	配比	原料	配比
10# 机油	60%	石油磺酸	5%
松香	10%	工业酒精	5%
皂角液	15%	水	3%
烧碱（NaOH）	2%		

配制时，先将松香加热熔化，在甲容器中将烧碱溶于水中，在容器中将机油皂角液和石油磺酸搅拌，同时加热至60～70℃；将熔化的松香倒入乙容器中，边搅拌边加入烧碱溶液，直至均匀形成棕黄色液体即成皂化混合油。

使用时，将5%的皂化混合油与95%的水混合，快速搅拌均匀，即成乳化油脱模剂。

2）在浇筑混凝土表面加工线型、花饰工艺　这是一种在混凝土表面加工线形和花饰的正打工艺，壁板外侧面朝上，可以在成形板材水泥初凝前后用工具加工形成设计所需的各种造型、质感。通常有印花、压花、滚花与挠刮等多种方法。

① 印花工艺　所谓印花工艺是将印刷技术中的漏印方法用于建筑饰面的技术。它是利用刻有漏花图案的模具在刚浇筑成形的墙板表面印出凸纹。模板采用柔软、有一定弹性、能反复使用的材料，如橡胶板或软塑料板等，按设计刻出漏花图案，模具底面最好为布纹麻面，可使墙板表面凸出花纹之间的底面上形成质感均匀的“水纹”，并防止揭花模时破坏板面。模具厚度可根据对花纹凸出程度的要求决定，一般不超过10 mm。模具大小可按墙板立面适宜的分块情况决定。虽然这样在新浇混凝土墙板上经拍打、抹压能印出花纹，但混凝土的粗集料成分多，做起来较费事。一般先在浇筑完的墙板表面铺一层水泥:砂 = 1:（2～3）的水泥砂浆再印花，或者将模具先铺放在已找平、表面无泌水的新浇混凝土墙板上，再用砂浆将漏花处填满抹平，形成凸出的图案。印花工艺的优点是材料、设备简单，操作方便，技术容易掌握，便于线型、花饰的多样化。不足之处是线型、花饰凹凸程度较小，透视效果不够理想。

② 压花工艺　压花工艺是将钢筋或角铁焊成具有一定线型、花饰的模具，由玻璃钢等材料制成。压花工艺与印花工艺相比，线型、花饰凹凸差较大，装饰效果较好，但压花深浅等操作技术不如印花工艺容易掌握。

③ 滚花工艺　滚花工艺是在成形预制混凝土墙板时，浇筑混凝土后抹厚度为1～1.5 cm的面层砂浆，在砂浆上用滚压工具滚压出具有一定装饰效果的线型、花饰。滚花工艺简单易行，也利于装饰效果的多样化。

④ 挠刮工艺　挠刮工艺就是在新浇筑、找平的墙板上，用硬毛刷等工具在表面上挠刮成一定毛面质感。这也是正打工艺墙板的装饰处理方法。

（3）露集料装饰混凝土制作工艺

1）混凝土硬化前露集料工艺

① 水洗法　水洗法是类似水刷石的做法。在混凝土浇筑1～2 h后，水泥浆即将凝固前，把面层水泥浆用水冲洗掉3～5 mm，使集料外露。预制正打工艺可直接用水冲洗，采用整体模板在混凝土墙板浇筑成形后迅速抬起一端，使之与地面倾斜成45°，以便用水冲洗时，让水泥浆流淌下来。刷洗完毕后要用毛巾将板面下侧多余的水吸掉，避免干燥后该处的集料表面不干净。

② 酸洗法　酸洗法是利用化学作用去掉外层水泥浆使集料外露。一般是在浇筑混凝土24 h后进行酸洗。使用一定浓度的盐酸进行酸洗，故要求集料耐酸。这种方法有侵蚀作用，且成本较高，一般不予使用。

③ 缓凝法　缓凝法既适用于反打工艺，也适用正打工艺。其原理是当混凝土已达到拆模强度时，在缓凝剂的作用下，混凝土表层水泥浆尚未硬化，可用水冲刷去掉水泥浆皮露出集料。

采用反打工艺时，浇筑混凝土前底模上涂刷缓凝剂或铺放预先涂布缓凝剂的纸。采用正打工艺时，可采用上贴缓凝剂纸的方法。

采用这种生产工艺的费用较低。将缓凝剂涂刷在模板表面或成形表面上即可，缓凝剂的涂层厚度约1 mm。但应注意，不允许把混凝土放到尚未干燥的缓凝剂涂层上，否则会出现涂层的滑移和导致缓凝剂涂层的不均匀。常用的缓凝剂是亚硫酸纸浆废液缓凝剂和硼酸缓凝剂。其配方是纸浆废液:石灰膏 2:1（质量比）；硼酸:羧甲基纤维素水溶液（含固量5%）=（5～7）:100。缓凝剂应能够根据养护条件使混凝土制品接触缓凝剂的表层水泥推迟硬化，使制品达到脱模强度。接触缓凝剂的混凝土表层仍能用水冲刷，去除表面的水泥浆膜；不污染制品表面或改变其颜色；便于涂刷，并能迅速干燥形成厚薄均匀的涂层，且涂层能经受住浇筑混凝土时的水分、摩擦作用，不至于被破坏；不腐蚀钢板；配制方便，价格合理，原料供应有保证。

④ 砂垫法 这是一种类似反打成形与露集料装饰相结合的施工方法，即在模板底铺设一层湿砂，并将大颗粒集料部分埋入砂中，然后在集料上浇筑混凝土，起模后把砂冲去，集料即部分外露，达到露出料装饰混凝土的效果。这种方法能使集料露出的深度很大，达12～50 mm，大于缓凝剂可能达到的深度。

2）混凝土硬化后露集料工艺

① 水磨法 水磨法类似于水磨石生产工艺。基本做法是制作预制墙板时，在浇筑混凝土并抹平后铺放塑料模片或塑料网格，再铺抹厚度为1～1.5 cm水泥石碴浆，其石碴的颜色、粒径、配合比按设计要求。待水泥石碴浆达到一定强度时，去掉塑料模片或分格网，再进行磨石，磨至全部露出石碴，冲洗干净即可。采用这种方法也可不铺抹水泥石碴浆，而是在抹平的混凝土表面磨至集料也能获得同样的效果，一般要求混凝土强度达到12～20 MPa时方可进行水磨。

② 喷砂法 喷砂法是将铸造行业铸件清砂除锈的设备和方法用于制作混凝土饰面的技术，利用自动化程度很高的设备加工，因此效率很高。把预制墙板用辊式输送机依次送到喷丸直射区，接受喷丸的冲击磨琢。使用后的喷丸在分级室内同被喷琢下来的物料分选开后循环使用。这种喷砂法一般在混凝土强度达到设计标号的40%～50%时即可进行。

③ 抛丸法 抛丸法原理同喷砂法。使用的主要设备是抛丸机，其工艺过程是将混凝土制品以1.5～2 m/min的速度通过抛丸室，抛丸机以65～80 m/s的线速度抛出铁丸，借冲击力将混凝土表面的水泥浆皮除掉，露出集料或石碴。

④ 凿剁法 凿剁法是利用手工或电动工具剔除混凝土表面的水泥浆皮，使其集料外露，也称凿毛法。显示出如花岗石的质感，所以也称“斩假石”。凿毛机具有3个风动的錾子，它们轮换工作冲击斩毛混凝土表面。

⑤ 火焰喷射法 火焰喷射法用乙炔和氧气等混合气体的火焰处理混凝土表面，使其集料外露。其原理是利用集料高温炸裂和致密集料因骤热而破坏的特点形成良好的仿石饰面。其喷射温度据日本资料介绍为3 000～2 200℃，瑞典资料介绍为3 593℃。作这种处理的混凝土，应采用特殊的配比和成形方法。

⑥ 劈裂法 劈裂法是当混凝土达到一定强度时对混凝土进行劈裂处理，形成露集料的断面。该断面也有石质装饰效果。劈裂时混凝土的强度应为设计强度的50%。

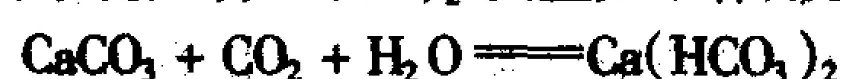
5.8.3 影响装饰混凝土质量的主要因素及解决措施

对于装饰混凝土的质量，除了普通混凝土的强度及耐久性等问题外，还有一个重要问题是装饰效果。凡对普通混凝土强度及耐久性有影响的因素都对装饰混凝土有同样影响，解决的措施也一样。本章主要对装饰效果的影响因素及解决措施进行介绍。

影响装饰混凝土装饰效果的因素除原料质量、配合比、制作工艺外，在使用中还有如下影响因素。

1）风化作用 装饰混凝土在使用中，由于大气中有害物质对混凝土表面的侵蚀而使混凝土表面产生的褪色剥落等现象称为风化作用。

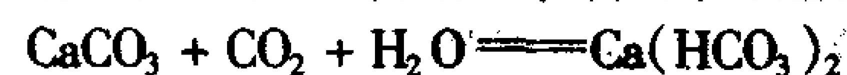
大气中对混凝土表面产生侵蚀的有害物质主要有SO_2和H_2S。在有水情况下，SO_2和H_2S会被氧化形成H_2SO_4，与混凝土中水泥的水化产物$Ca(OH)_2$发生如下作用。



$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2$$

生成的二水石膏或直接在水泥石孔隙中结晶发生膨胀，或再与水泥石中的水化铝酸钙作用，生成三硫型水化硫铝酸钙。这种三硫型水化硫铝酸钙体积膨胀率大，其破坏性更大。

另外空气中的二氧化碳在潮湿环境下会溶解成碳酸，与水泥石中的碳酸钙相遇生成碳酸氢钙，为可逆反应。



$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2$$

生成的碳酸氢钙易溶于水，当水中含有较多的碳酸，并超过平衡浓度，则反应式向右进行。因此水泥石中的氢氧化钙晶体转变为易溶的碳酸氢钙而溶失。氢氧化钙浓度降低还会导致水泥石中其他水化物的分解，使腐蚀进一步加剧。

空气中的二氧化碳和含硫物质还可能导致雨水呈酸性并腐蚀表层的水泥浆。如长期作用，会使经常有雨水流淌的部位的细集料逐渐显露出来。如果所用细集料为普通砂，那么此处本色清水混凝土的颜色会因污染及砂露而变成灰黄色，使整个立面颜色不匀。这时带清水混凝土的影响更为明显。由于混凝土的强度相对较高，这个过程一般约需十年左右，或更长时间。用喷砂或轻度酸洗去掉其表层水泥浆膜，或者采取更彻底的露集料做法，则能减轻或完全防止这种现象。

2）不均匀污染作用 影响装饰效果的另一个因素是清水混凝土墙面容易产生不均匀污染现象。如混凝土中析出的氢氧化钙与空气中含硫杂质化合生成硫酸钙（即石膏），能黏附更多的尘污。墙面上有水流动时，石膏会连同它所黏附的尘土一起被水流带走，并在下部受雨较少的墙面处被吸干，重新滞留形成明显的不均匀污染，这是清水混凝土墙面被污染的主要因素。至于窗台、腰线下部被污染的规律，则与一般饰面材料相同。

表面涂刷吸水性低、耐污染性能好的涂料，有助于减轻清水装饰混凝土墙面的不均匀污染。露集料装饰混凝土表面析出的氢氧化钙少，墙面吸水率也偏低，雨水冲洗作用较大，不均匀污染的程度相对也较轻。

3）泛霜作用 普通混凝土和装饰混凝土表面常会泛起一些“白霜”，即所谓泛霜现象。这种白霜物是混凝土中的某些盐类、碱类被水溶解，并随水蒸发迁移至混凝土表面，水分蒸发后，可溶物饱和而析出的氢氧化钙、硫酸钠、碳酸钙和碳酸钠等白色晶体。白霜不均匀就形成花斑、条纹，且长久不落，严重影响混凝土表面着色效果和美观，严重的白霜还会破坏混凝土表层，缩短使用寿命。

白霜的产生，受到气候条件的微妙影响。一般低温、阴凉、较高湿度环境及适度的风速均易产生白霜，冬季的背阴面最为常见，而高温夏季及冬季的日照面则较少发生。

采用如下方法，可有效地防止白霜的产生。

① 集料的粒度级配要调整合适；

② 在满足和易性的范围内尽可能减少用水量，施工时尽量使水泥砂浆或混凝土密实；

③ 掺用能够与白霜成分发生化学反应的物质（如有火山灰性的混合材料、碳酸铵、丙烯酸钙），或者能够形成防水层的物质（如石蜡乳液）等外加剂；

④ 使用表面处理剂（聚烃硅氧系憎水剂、丙烯系树脂等）；

⑤ 少许白霜就会明显污染深色彩色水泥的颜色，故最好避免使用深色的彩色水泥；

⑥ 蒸汽养护。

白水泥日久有颜色变黄的倾向，会褪色，某些集料在大气作用下会失去原有色泽，特别是经人工破碎、凿毛经喷砂、酸蚀处理的石碴易于失去其光泽；再加上表面粗糙、凹凸不平，难免会挂灰积尘，这些也是影响装饰混凝土装饰效果的因素。

总之，影响装饰混凝土质量的因素，主要是混凝土自身质量（如水灰比、成形条件、颜料品质、细度、混凝土密实度、养护条件等）因素。凡能降低毛细孔孔隙率的措施，不仅有助于混凝土强度的提高，而且可以改善装饰混凝土的装饰效果。

5.9 轻集料混凝土

在混凝土结构设计和使用中，尤其从高层建筑、海洋构

筑物以及道路桥梁用混凝土破坏研究发现：由于混凝土构筑物的自重限制了混凝土构筑物最大荷载能力，同时混凝土构筑物承受的持续荷载随结构自重的增大而增大，由于持续荷载应力较大，在外来突发应力作用以及长期介质侵蚀下导致混凝土构筑物使用寿命较预期设计使用寿命缩短。有学者在综合混凝土的发展历程及工程使用实际要求的基础上，预见了混凝土未来发展方向：轻质、高强、多功能和改性（外加剂的改性）。自此以后，轻质高强混凝土的研究和开发引起了人们的重视。

追溯轻集料混凝土的研究和应用历史，1913年美国用回转窑烧制页岩轻集料的首创起着十分重要的作用，同时也为混凝土的轻质化提供了新的思路。轻集料混凝土出现以后，就以其与普通混凝土相比所具有的独特性能（更高的比强度、无碱集料反应和具有更广泛用途）而引起了人们的关注。通过近一个世纪的研究和应用人们已经更真实地了解了轻集料混凝土的特性：轻质高强、保温性能好、抗震性能好、耐火性能好等。

从环保的角度考虑，轻集料的开发应用可消耗掉大量工业废渣及污泥，不仅开辟了新的建筑资源，而且保护了自然资源；作为一项绿色环保产业工程的开发，既有助于综合发展环保、节能和资源再生利用事业，对社会经济可持续发展也会起着重要的推动作用。

所以，轻集料混凝土具有普通混凝土所不具备的诸多优势，其研发与利用既符合混凝土行业的未来发展趋势，为解决当前混凝土由于自重而引发的新问题提供了新的解决思路，又利于环境保护，再生利用了一定量废弃料渣（粉煤灰、淤泥等），具备良好开发前景，必将成为混凝土行业前沿的研发课题之一。

在我国当前大型建筑中，轻集料混凝土需求逐渐增大。如在跨海大桥、软土基地上的桥梁建设、超高层建筑中，混凝土自重问题的解决必然需要大量高性能轻集料混凝土；另外，随着人类对海洋的开发利用，海上浮体结构如采油平台、人工岛等大型海工建筑需求增多，高性能轻集料混凝土可减轻结构自重、提高抗渗性和海水侵蚀性，具备可承载的较高强度以及拥有良好的耐久性能等特点必将为其带来巨大的应用前景。

但是，由于轻集料混凝土研发工作开展比较迟，目前，对其新拌性能研究、耐久性研究、工程施工技术研究均未达到很高水平，对高性能轻集料混凝土的研究同样未深入开展，从而在该领域内依旧存在着许多问题亟待解决。

1）高性能轻集料混凝土应用技术得不到土木工程技术人员的认可（原因在于对系统知识的认识不足）。我们知道：轻集料具有多孔的特点，因而，其吸水率必然增大（就普通轻集料而言），从而给混凝土的配制带来了困难；在混凝土的施工方面，搅拌技术、泵送技术、质量控制以及验收方法等研究均未有突破性的进展，为此土木工程技术人员都不愿意成为"第一个吃螃蟹的人"，进而影响了高性能轻集料混凝土的开发应用。

2）行业人员对其成本核算的认识不足，尽管高性能轻集料混凝土的使用靠其自身的优点综合评估后会大幅降低整体成本，据资料介绍，采用轻集料混凝土可降低构筑物自重30%～40%，减少劳动强度约20%，减少材料运输量30%～40%，节省钢筋10%左右，综合降低工程造价约10%，但是，由于人造轻集料比普通碎石、卵石的价格高出许多，故而，简单从混凝土单方造价上计算，提高了成本，从而限制了其使用。

3）高性能轻集料混凝土中集料分布不均匀的问题是制约高性能轻集料混凝土推广应用最为突出的问题之一，对其系统化研究和高性能轻集料混凝土均质性方面较科学评价方法的制定还未有突破性进展，通过现有高性能轻集料混凝土配制工艺还不能完全解决轻集料上浮的问题，从而使高性能轻集料混凝土的可泵性施工问题以及硬化后混凝土均质性问题未能得到完全解决。

4）高性能轻集料混凝土的推广应用必将需要高性能轻集料大量规模化生产的支持，但是在我国轻集料生产方面，质量和技术水平仍然处于初级阶段，生产规模小，生产工艺老套，产品分级处理随意，产品质量不稳定。通过对我国100家轻集料生产企业的调查结果分析可看出：80%以上的企业规模在每年5万立方米以下，并且大部分企业所采用生产工艺不完善、技术设备简陋、效率底、能耗高、只适合生产单一产品，且产品性能不能完全保证。

5）当前轻集料混凝土配制的新技术含量不高，由于轻集料表观密度、堆积密度、吸水率、筒压强度以及实际外观形貌等性能差异较大，不同品种轻集料混凝土的设计方法应有所调整，从现有资料显示，还未见到能较科学地消除这类差异的指导性理论和方法，从而造成了轻集料混凝土的设计容重和强度同实际有一定差异，理论不能很好地指导使用；同时高性能轻集料混凝土专用外加剂的研制未深入展开，高性能轻集料混凝土系统化研究比较缺乏，因此实现轻集料混凝土的高性能化还需要大量的工作。

总之，对高性能轻集料混凝土进行广泛深入的研究，完善高性能轻集料混凝土设计理论体系，建立科学的评价方法，为其推广、使用和发展奠定坚实的基础，具有重要发展战略意义。

5.9.1　国内外轻集料混凝土研究与应用概况

多年来，经过许多学者的前瞻性研究和大量工程实践，轻集料混凝土的性能和施工技术水平已达到一定高度，性能测试和评价方法也有了一定进展，作为一类新型高性能混凝土，其普通物理力学性能和耐久性能已能够满足一般工程使用，在国内外得到了大量应用，已占据了一定的市场份额，在海洋工程、沿海建筑以及桥梁路面等对于荷载能力要求比较高的构筑物上，轻集料混凝土更以其轻质的特有性能发挥着重要作用。当前，对其进一步高性能化的研究业已得到国内外的普遍关注，我国也已将其列入国家"十五"科技攻关项目，由中国建筑材料科学研究院牵头进行深入研究。相信经过对其深入的研究，其力学和耐久性能必将有进一步提高，工程施工技术和使用寿命评价方法也会得到进一步完善，最终成为混凝土行业内一类极为大宗的环保型优质人造材料。

（1）轻集料混凝土的研究概况

1）轻集料混凝土的力学性能　轻集料混凝土的力学性能主要包括：抗压强度与密度、弹性模量、应力与应变等，对其既有成果概述如下。

① 抗压强度与密度　正如前面所述，轻集料混凝土研究的主要目的在于轻质和高强相结合。从普通混凝土的研究成果中我们能够看出，要得到强度较高的混凝土并非难事，但是同等强度时，既要高强又要减轻自重就困难了。所以我们在研究中，同等强度的混凝土，密度的最大限值问题就成为普通轻集料混凝土与高性能轻集料混凝土的分界线问题。

综合学者们的研究成果显示：提高轻集料混凝土强度可采取以下措施：（a）选用堆积密度较大的轻集料；（b）细集料采用普砂或在轻砂中掺加一定比例的普砂；（c）选用最大粒径较小的粗集料；（d）用高标号水泥或增大水泥用量；（e）选用适当的外加剂，正确选择水灰比。

而降低轻集料混凝土密度的措施有：（a）选用圆球形、表面孔隙少、孔隙率低的粗集料；（b）选用低堆积密度的粗集料；（c）减少或不用普砂；（d）采用引气剂或泡沫外加剂；（e）用较大粒径的粗集料。

二者的矛盾告诉我们，在研究中应该综合考虑具体的强度和密度要求，合理选取参数，进行试配后，最终决定其配合比。

② 弹性模量　轻集料混凝土的弹性模量取决于集料和水泥石的弹性模量以及它们在混凝土中的体积比例。由于轻集料的弹性模量低且轻集料混凝土的容重变化范围大，所以轻集料混凝土的弹性模量比普通混凝土的弹性模量低，从而使其刚性降低，更有利于在地震区或基础易沉陷的地区以及受冲击作用和机械振动作用大的结构上使用。

有研究表明：28天抗压强度为60～80 MPa的高性能轻集料混凝土的弹性模量约为普通密度高强混凝土的50%～60%，见表10.3-40。

一般地，视集料种类不同，轻集料混凝土的弹性模量随着轻集料混凝土强度和容重的提高有增大的趋势，但同普通混凝土相比仍低约30%，见表10.3-41。

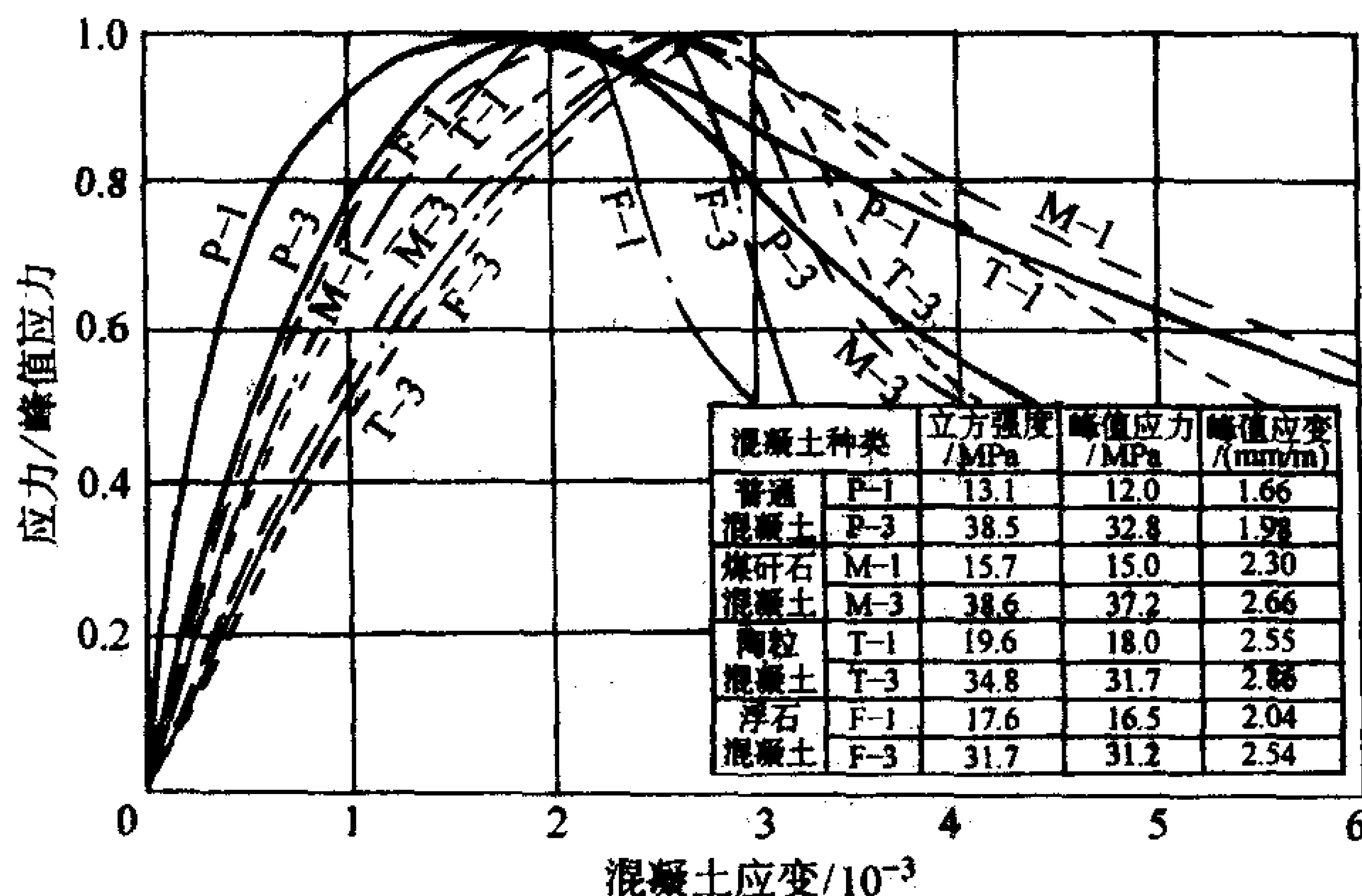
表10.3-40　混凝土的物理力学性能

项目 \ 类型	轻砼1	轻砼2	轻砼3	普通砼
28 d抗压强度/MPa	63.7	59.3	80.0	74.5
28 d干燥密度/$g\cdot cm^{-3}$	1.8	1.58	1.88	2.35
42 d静弹性模量/GPa	25.7	23.0	29.3	48.7

表10.3-41　CL30～CL50高强轻集料混凝土性能

项目 \ 砼标号	CL30	CL40	CL50
抗压强度/MPa	36.2	46.7	58.7
干砼气干密度/$g\cdot cm^{-3}$	1.75	1.78	1.79
弹性模量/GPa	22.0	25.0	26.0

③ 应力与应变　轻集料混凝土的应力应变全曲线是研究钢筋混凝土结构强度与变形的重要依据之一。见图10.3-40。



混凝土种类		立方强度/MPa	峰值应力/MPa	峰值应变/(mm/m)
普通混凝土	P-1	13.1	12.0	1.66
	P-3	38.5	32.8	1.98
煤矸石混凝土	M-1	15.7	15.0	2.30
	M-3	38.6	37.2	2.66
陶粒混凝土	T-1	19.6	18.0	2.55
	T-3	34.8	31.7	2.86
浮石混凝土	F-1	17.6	16.5	2.04
	F-3	31.7	31.2	2.54

图10.3-40　轻集料混凝土的应力－应变全曲线

由图10.3-40可以看出其特点为：轻集料混凝土的上升段比普通混凝土平缓且更接近直线，极限应力下的压应变略大于普通混凝土，且随着轴心抗压强度的增大而增大；试验中裂缝一般出现在下降段的反弯点附近，试件的破坏过程都是渐进的，在反弯点附近出现裂缝，此后随荷载的逐渐增大而增多，最后破坏。

影响混凝土应力应变关系的主要因素有：抗压强度、粗集料种类和应变速率等。从前人的研究成果中可以看出，一般随强度的提高，峰值应变增大，下降段变陡，残余强度比较低，说明其塑性降低。对于普通轻集料而言，随着轻集料堆积密度的减少，集料的筒压强度降低，混凝土的残余强度比减小，从而使下降段的坡度将更陡。随着上升段应变速率的增加，其应力峰值增大，峰值应变减小，曲线的坡度变陡。

2) 轻集料混凝土的耐久性能　长期以来，混凝土的耐久性一直是人们关注的重点，尤其近年来混凝土构筑物的破坏分析以及高性能混凝土出现以后，耐久性更加成为工程设计、施工的中心点。高性能轻集料混凝土作为一种优质建材，其耐久性必将引起极大的关注。广义地讲，轻集料混凝土的耐久性包括：体积稳定性、干缩与徐变、抗渗性、抗冻性、疲劳性能、抗钢筋锈蚀性等，对其既有成果分别介绍如下。

① 体积稳定性　混凝土在使用过程中，随着环境温度、湿度以及所加荷载的作用，组成混凝土的水泥石和集料会发生胀缩变形。一般来讲，混凝土发生干缩的主要组分是水泥石，集料可以起到限制收缩的作用；另外，由于水泥石和集料的膨胀系数不同，所以二者必然会产生不同的变形值，这种不规则的变形会导致二者的连接界面上出现不均匀的拉应力，从而形成裂缝削弱了混凝土的密实性。进而，影响了混凝土的体积稳定性。

对于轻集料混凝土而言，对体积稳定性关心最多的是硬化初期的水化热产生的温度变形及失水干燥收缩变形对混凝土可能产生裂缝的影响。轻集料混凝土的水化热较普通混凝土略高，收缩率也略大，但其多孔的结构特点所赋予的保温、隔热性能使其出现裂缝的概率降低。轻骨料的多孔性造成了它的可压缩性，从而可以缓解体积变形时产生的压应力，所以，轻集料混凝土的龟裂可通过轻集料而得到缓解。另一方面，轻集料混凝土中，水泥石同集料的连接强度比普通混凝土高，使混凝土内部组织的不连续性降低，从而有效地降低了混凝土的脆性，同时，也提高了轻集料混凝土的体积稳定性。

综上所述，轻集料混凝土的体积稳定性必然比同强度的普通混凝土好，更有利于混凝土的长久使用。

② 干缩与徐变　轻集料刚性较普通砂石小，从而阻止水泥石收缩程度减小，所以混凝土收缩值增大。水泥石的收缩还取决于含水量的多少，由于轻集料在混凝土成形时吸收的大量水分在早期逐渐释放，从而补偿了混凝土表面蒸发的水分，因此轻集料混凝土的早期收缩比普通混凝土小，后期逐渐赶上并超过它。

轻集料混凝土收缩的影响因素基本总结如下：水泥用量越大其收缩值越大；水灰比越大，其孔隙率越大，收缩也越大；颗粒形状和级配组成也对其有明显影响；外加剂及掺合料的掺入对收缩也存在着一定影响；收缩还随着成形和养护方法的改变而改变；随着构件截面尺寸的增大，轻集料混凝土的收缩减小；配筋率越高，其收缩越小；环境介质的相对湿度通过影响水分的蒸发而直接影响着其收缩值；混凝土标养的龄期越长，其收缩值越小。

轻集料混凝土的徐变与收缩有着密切的关系，它可以导致预应力的损失及受弯构件产生更大的挠曲度，但徐变可减缓应力的集中。从既有研究成果中可以看出：在长期荷载下，总的压缩变形和徐变随时间增大，且徐变的大小与应力基本成正比关系。采用高强集料或掺加普砂可降低轻集料混凝土的徐变。所以，对集料性能的综合研究以及烧制工艺的改进对轻集料混凝土的推广应用起着重要的作用。

徐变的影响因素除收缩外，加荷龄期的影响也非常重要。一般地，加荷龄期越早，混凝土的强度降低，其徐变变

形也越大。

③ 抗渗性　轻集料混凝土采用轻集料配制而成，由于轻集料比水泥石抗渗性差，故而普遍认为轻集料混凝土的抗渗性也较差，然而事实并非如此。

研究表明　对轻集料混凝土的渗透性影响最大的因素是水泥石，集料的影响一般通过以下两种方式：(a) 集料与水泥石界面的渗透率比水泥石高；(b) 集料本身的渗透率比水泥石也高，从而影响了轻集料混凝土的渗透性。

正如前面所述，轻集料在混凝土成形初期会吸收水泥浆体中的部分水分，使其水灰比降低，而后期随混凝土龄期的延长，混凝土水分逐渐蒸发，此时，集料所含水分逐渐释放。通过这种“微泵”效应改善了混凝土内部的养护条件，从而改善其孔结构，使抗渗性明显提高。另一方面，众所周知，在普通混凝土集料的下侧所形成的月牙形“水穴”是渗透的主要通道，而轻集料的吸水性大，从而破坏了“水穴”的形成条件，而且具有一定活性的粗糙轻集料利用微泵效应与水泥石黏结界面密实性大大提高，进一步改善了其渗透性。此外，轻集料混凝土中孔的尺寸较大，从而使毛细管力降低，阻止了水分移动，也降低了其渗透性。总之，轻集料混凝土的抗渗性与同强度普通混凝土相比有明显提高，见表 10.3-42。

表 10.3-42　轻集料混凝土的抗渗性能

集料品种	水泥用量 /kg·m^{-3}	硅灰掺量 /%	水胶比	抗渗压力 /MPa	标号	渗水深度 /mm
页岩	550	10	0.28	4.0	≥40	30～50

④ 抗冻性　抗冻性同抗渗性密切相关，由于轻集料混凝土的抗渗性能优异，因此轻集料混凝土的抗冻性一般都高于同标号普通混凝土。

影响抗冻性的因素很多，如搅拌时集料的湿度、检测前试件的储存情况、引气和未引气时的高强与低强砂浆等。我们在实际试验中必须注意掌握。轻集料多孔的特点是保证其抗冻性能良好的主要原因，水灰比和强度的影响同普通混凝土一样，一般水灰比越小，强度越高，其抗冻性能越好。外加剂的掺入，尤其是引气剂的使用可使轻集料混凝土含气量增大，气泡分布均匀，提高了轻集料混凝土的抗冻性能 。

试验表明：高性能轻集料混凝土具有良好的抗冻融性能，可抵御 250～300 次冻融循环，耐久性系数均在 0.8 以上，质量略有增加；引气高性能轻集料混凝土的抗冻融性能与同强度的引气普通混凝土相似。见图 10.3-41。

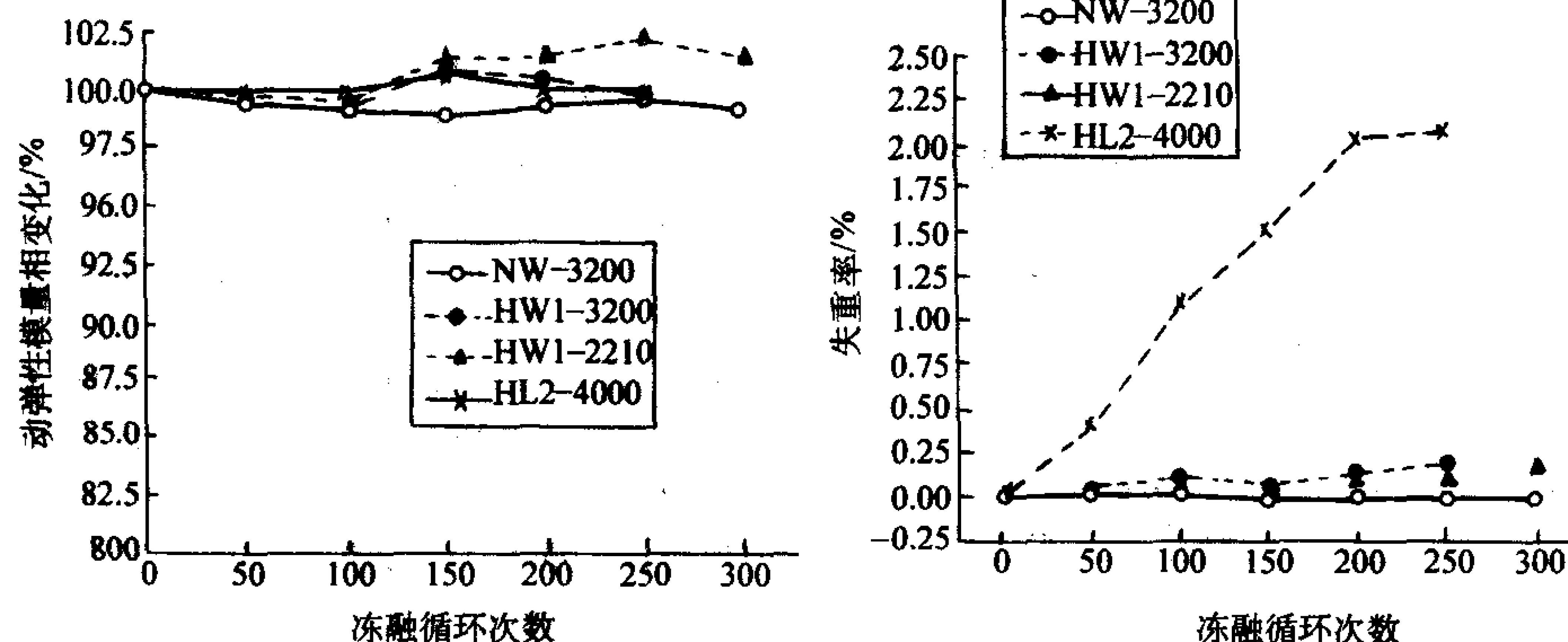


图 10.3-41　高性能轻集料混凝土的冻融试验结果

⑤ 碱-集料反应　自从 1940 年 T.E.Stanton 首次发现由于水泥中的碱与集料中的硅质页岩之间的反应而导致混凝土构筑物严重破坏的现象后，人们逐渐认识到碱-集料反应是影响混凝土耐久性的重要因素。通过多年的研究，学者们已基本掌握了其反应机理，主要是混凝土原材料中的碱性物质同集料中的活性成分反应，生成凝胶并且吸收水分产生膨胀压力而导致混凝土破坏。从而可看出其反应的条件是存在着活性集料、水分以及原材料中的碱性物质。对于轻集料混凝土而言，既然集料表面具有一定的活性，自然存在着碱集料反应的前提条件，但是研究发现其反应产生的膨胀压力会通过集料的多孔结构而得到缓冲，使其宏观上并不表现出膨胀。

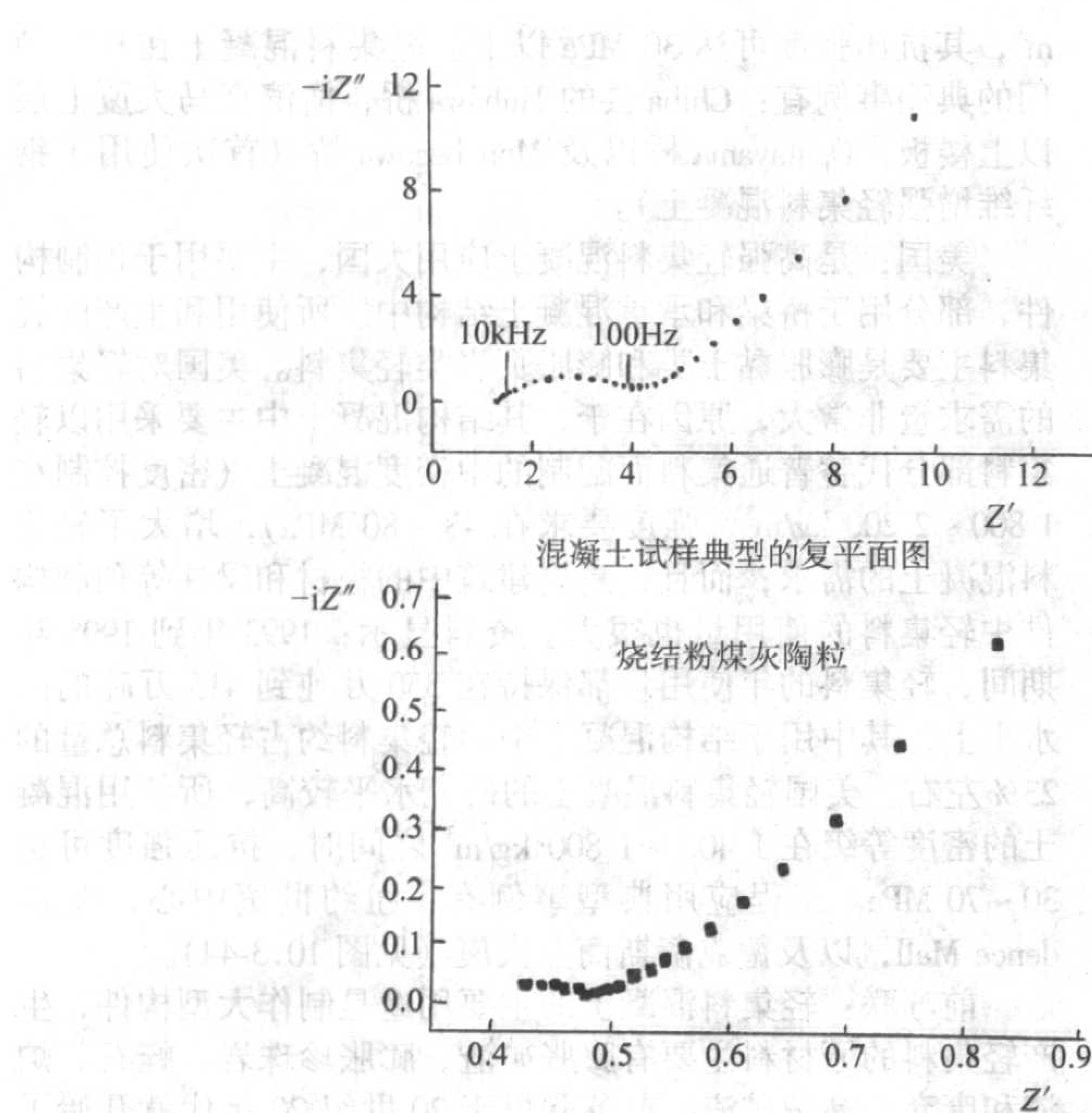
试验方法如下：研究中采用混凝土材料结构和性能的无损检测方法——交流阻抗法，在混凝土试件上施加不同频率的小振幅正弦交流电场并测其响应，可以发现其响应与所施电场的频率相同但具有一定的相位差，一般用复数阻抗来表示该响应的频率特征：

$$Z(\omega) = Z'(\omega) - iZ''(\omega) \tag{10.3-52}$$

式中，ω 为角频率；Z 为交流阻抗；Z' 为 Z 的实部；Z'' 为 Z 的虚部。

数据分析时将不同频率下测得的试验结果表示在以 Z' 为实轴、$-iZ''$ 为虚轴的复平面图中。试验结果见图 10.3-42，结果显示轻集料混凝土未因碱-集料反应而导致结构膨胀而破坏。

⑥ 抗钢筋锈蚀性　混凝土中由于钢筋锈蚀而造成的损失大约占到混凝土腐蚀损失的 40%，可见钢筋锈蚀是影响混凝土耐久性的重要因素之一。从引起钢筋锈蚀的主要原因来看，钢筋中的不同元素以及加工过程中造成的内部应力都可能使钢筋各部位的电极电位不同，从而形成局部电池。一旦钢筋表面由于腐蚀形成氢氧化铁，则下面的铁就成为阴极，进而加剧了钢筋的腐蚀。在混凝土结构中，由于水溶液是强碱性的，氢离子浓度小，氢氧化铁在碱性环境中不溶解，从而形成钝化膜，提高了钢筋本身的保护功能，但是当钢筋混凝土产生裂缝时，水和氧通过裂缝到达钢筋表面，由于电池的作用而腐蚀钢筋，其中阳极反应的结果使钢筋产生大量锈蚀，体积膨胀使混凝土结构破坏；阴极反应会造成水泥石中的碱离子向钢筋表面聚集，从而提高了环境的碱性，从而对水泥石侵蚀，使水泥石失去强度，破坏了同钢筋的黏结。



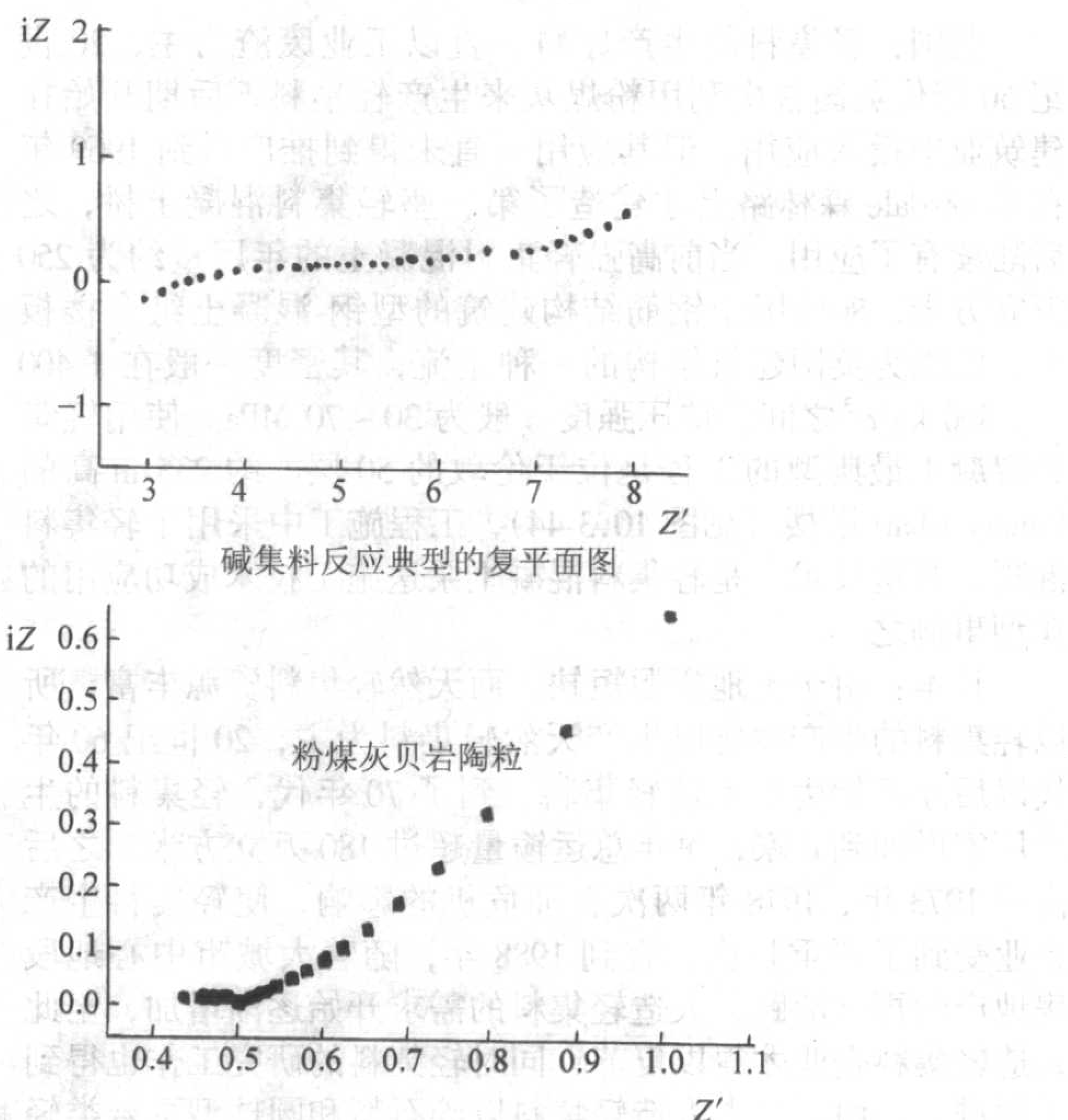


图 10.3-42 轻集料混凝土的碱-集料反应测试结果

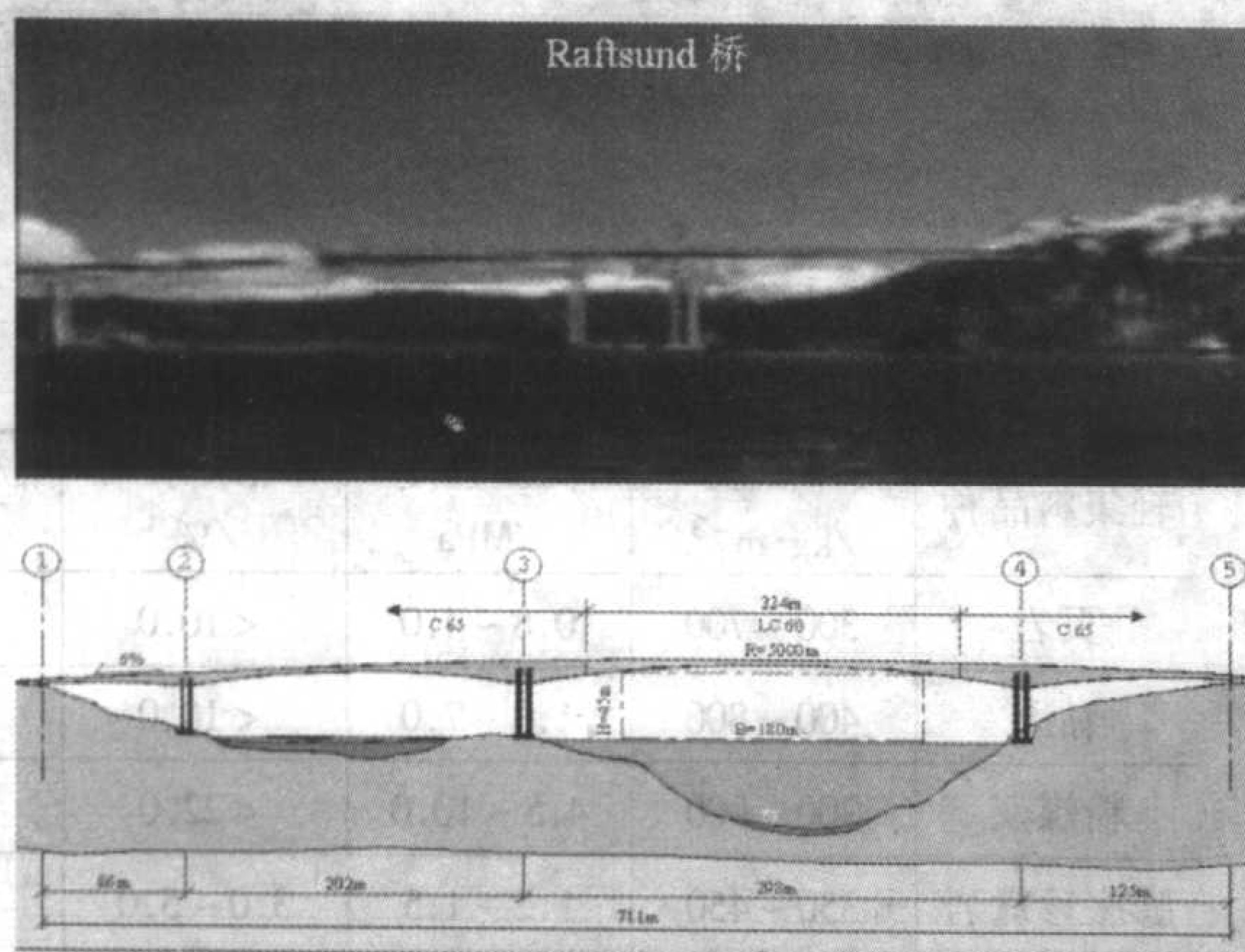
对于轻集料而言，由于其抗渗性能优于同标号的普通混凝土（见前面分析）从而降低了混凝土裂缝发生的可能，增加了混凝土的电阻率，延迟了腐蚀的开始及开始后的速率。同时有研究表明：同标号的轻集料混凝土与普通混凝土的钢筋黏结强度和抗压强度之比几乎相等，见表 10.3-43，所以轻集料混凝土与同标号的普通混凝土相比，其护筋性能并不降低。

表 10.3-43 轻集料混凝土与钢筋的黏结强度

混凝土种类	抗压强度 R/MPa	黏结强度 R_c/MPa	R_c/R
CL15	15.6	2.76	0.18
CL20	20.3	2.81	0.14
CL30	31.4	3.62	0.12
CL40	40.7	4.44	0.11
C20	21.8	3.07	0.14

(2) 轻集料混凝土的应用概况

挪威：结构轻集料混凝土应用最先进的国家之一，混凝土中，膨胀黏土类轻集料（leca 和 liapor 陶粒）的使用最为广泛。1987 年以来，已经在 11 座桥梁中成功应用了高强轻集料混凝土，混凝土强度等级为：LC50 ~ LC85。其中，10 座桥梁中使用的是膨胀黏土类轻集料混凝土，集料的堆积密度范围为：750 ~ 850 kg/m³，有 2 座桥梁中使用了膨胀板岩类轻集料（stalite 陶粒），集料的表观密度约为 1450 kg/m³ 左右，30 min ~ 1 h 吸水率约为 6% ~ 7%。1999 年建成的 Stolma 桥和 Raftsund [Fergestad] 桥（见图 10.3-43）是当今跨度最长的 2 座悬臂桥，也是轻集料混凝土成功应用的典范之一，同时，轻集料混凝土在沿海石油平台以及海上漂浮式石油平台中也有成功使用，位于挪威北海海域的 Troll Oil（漂浮式）和 Troll West GBS（沿海）石油平台就是经典之作，后者（见图 10.3-43）被评为挪威 20 世纪最杰出工程，其上部结构中分别使用了 20 000 m³ 和 60 000 m³ 表观密度为 2 250 kg/m³ 的 75 MPa 级轻集料混凝土，使用的是 4 ~ 12 mm 的 leca 800 级集料。



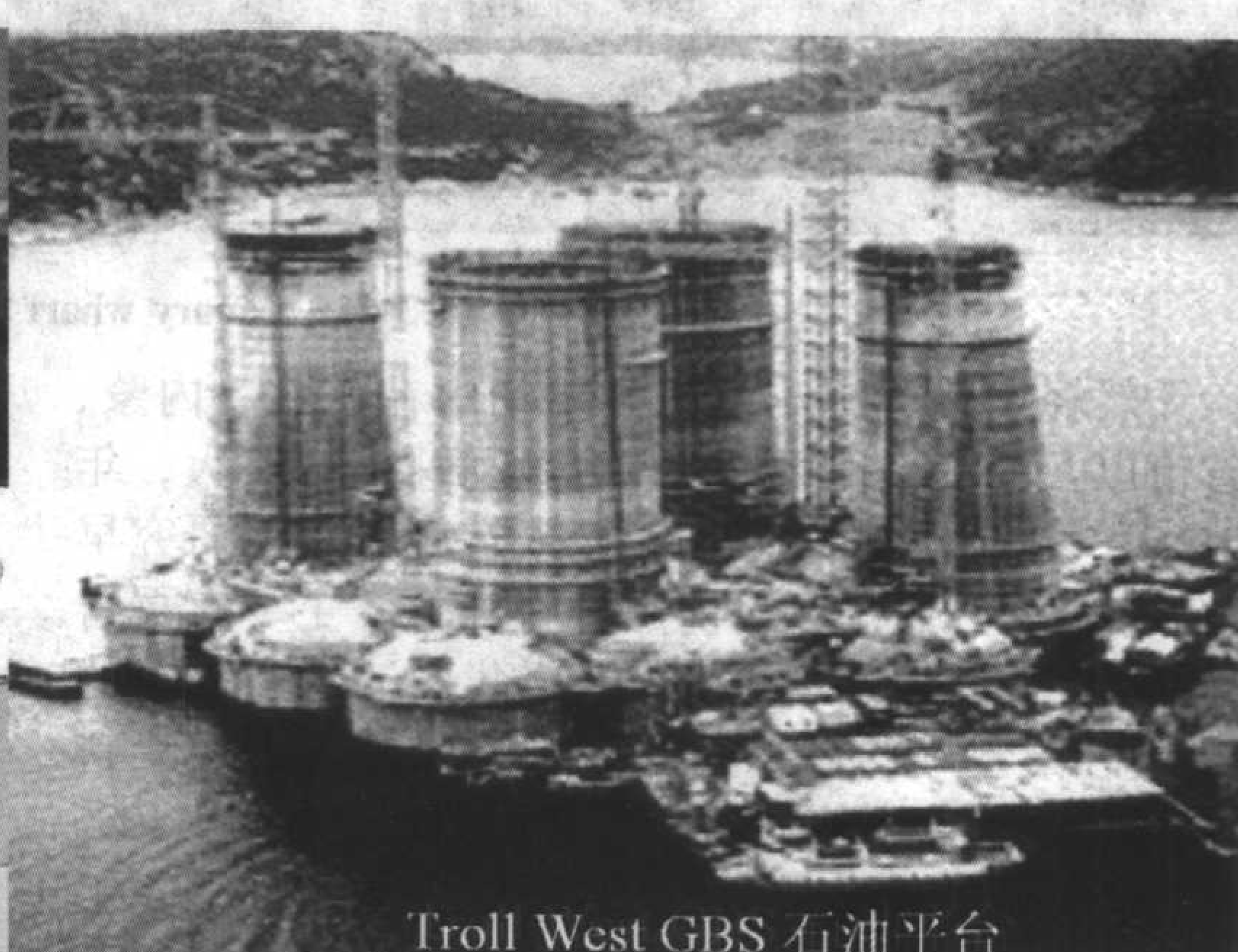


图 10.3-43 挪威 Raftsund 桥和 Troll West GBS 石油平台

英国：轻集料的生产原料一直以工业废渣为主，20世纪50年代英国首次利用粉煤灰来生产轻集料，后期开始在建筑业中投入应用，但其应用一直未得到推广，到1969年在Redesdale森林路上才建造了第一座轻集料混凝土桥，之后陆续有了应用。当前高强轻集料混凝土的年用量约为250万立方米，80%用于钢筋结构建筑的型钢-混凝土组合楼板中，已成为英国建筑结构的一种主流，其密度一般在1 400～1 800 kg/m^{3}之间，抗压强度一般为30～70 MPa。使用轻集料混凝土最典型的工程是位于伦敦的50层、约235 m高的Canary wharf塔楼（见图10.3-44），工程施工中采用了轻集料混凝土泵送技术，是轻集料混凝土泵送施工技术成功应用的典型事例之一。

日本：由于土地资源短缺，而天然轻集料资源丰富，所以轻集料的生产主要以生产天然轻集料为主，20世纪60年代以后才开始生产人造轻集料，到了70年代，轻集料的生产厂家增加到6家，每年总运输量超过180万立方米，之后由于1973年、1978年两次石油危机的影响，使轻集料生产企业受到了严重打击，直到1988年，随着大城市中心地段房地产的再度活跃，人造轻集料的需求开始逐渐增加，至此人造轻集料企业才得以复苏，同时轻集料的研究工作也得到了促进。先前，日本人造轻集料以碎石型和圆球型页岩类轻集料为主，其用途主要集中在结构用轻集料混凝土的配制上，1998年以后，高强粉煤灰轻集料的研究开始深入展开，现研制的粉煤灰轻集料性能已达到了一定水平：表观密度约为1 800 kg/m^3，吸水率小于3%，使用它已成功配制了干表观密度小于2 100 kg/m^3，28 d强度达到80 MPa的高强轻集料泵送混凝土。当前普通轻集料混凝土主要用在楼板和外墙上，一般使用的轻集料混凝土的气干密度可达到1 400 kg/m^3，其抗压强度可达30 MPa以上。轻集料混凝土在日本使用的典型事例有：Chiba县的Hahawa桥，横滨亮马大厦七层以上楼板，Ogatayama桥以及Mon begawa桥（首次使用了钢纤维增强轻集料混凝土）。

美国：是高强轻集料混凝土应用大国，主要用于预制构件，部分用于桥梁和承重混凝土结构中。所使用和生产的轻集料主要是膨胀黏土类和膨胀页岩类轻集料。美国对轻集料的需求量非常大，原因在于，其结构混凝土中主要采用以轻集料部分代替普通集料而配制的中密度混凝土（密度控制在1 800～2 200 kg/m^3，强度要求在48～80 MPa），增大了轻集料混凝土的需求；而且，高层建筑中的板材和梁柱等预制构件中轻集料的使用量也很大。资料显示：1993年到1998年期间，轻集料的年使用量都保持在350万吨到415万吨的高水平上，其中用于结构混凝土中的轻集料约占轻集料总量的23%左右。美国轻集料混凝土的研究水平较高，所使用混凝土的密度等级在1 400～1 800 kg/m^{3}之间时，抗压强度可达30～70 MPa。工程应用典型事例有：纽约世贸中心，Providence Mall，以及德克萨斯商业大厦（见图10.3-44）。

前苏联：轻集料混凝土的主要用途是制作大型构件，生产轻集料的原材料主要有膨胀矿渣、膨胀珍珠岩、蛭石、炉渣和废弃的高炉矿渣。前苏联早于20世纪20年代就开始了人造轻集料的研制和生产，但是初期发展速度较慢，20世纪50年代的年产量仅仅27.8万立方米，从60年代以后，发展速度加快，64年年产量达557万立方米，到了70年代就已经赶上并超过了美国，实际年产量达到了3 600万立方米，80年代后年产量一直稳定在5 000万立方米左右，自90年代苏联解体后，使轻集料的生产受到严重的挫折。但它仍然是世界上轻集料生产最多的国家之一。

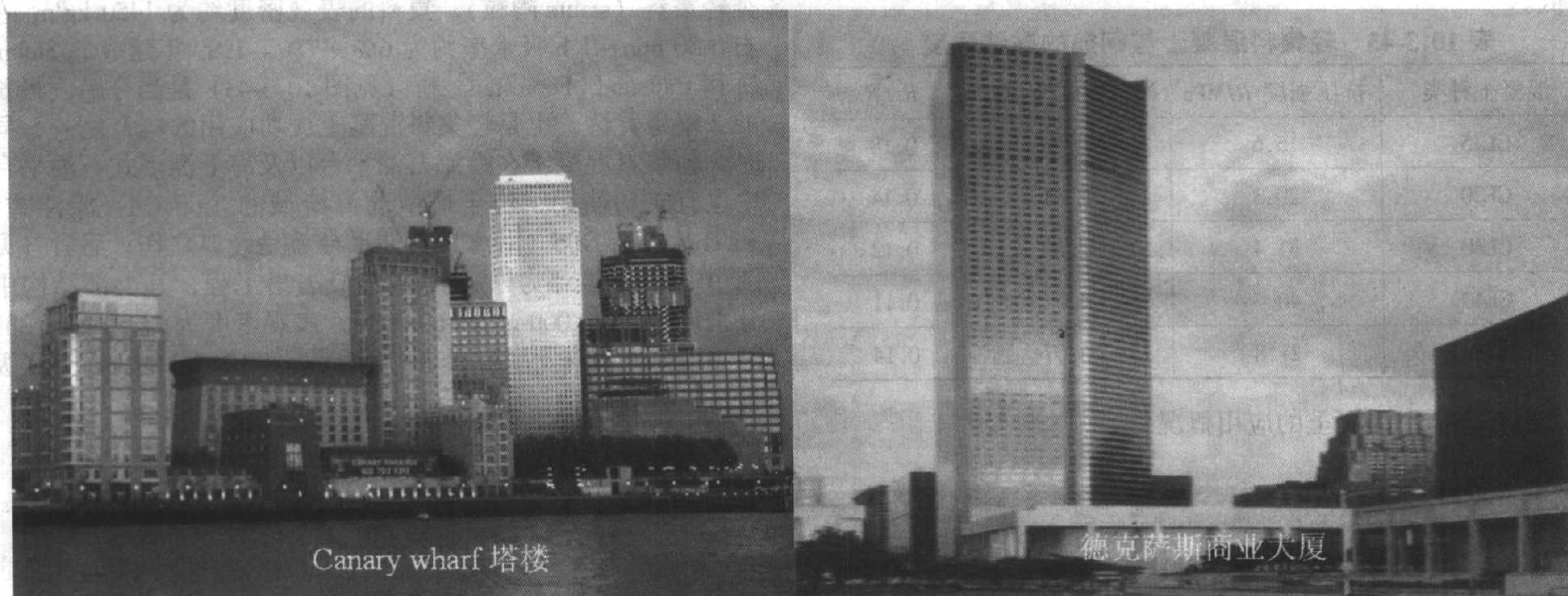


图10.3-44 Canary wharf塔楼和德克萨斯商业大厦

中国：天然轻集料资源丰富，主要集中在东北、内蒙、一些沿海省市以及海南岛地区，但常年来开采量却不大，年开采量仅100万立方米左右。我国对于人造轻集料的研究早在20世纪60年代就开始了，目前品种较齐全，主要有页岩类轻集料（约占总量的25%）、粉煤灰轻集料（约占总量的15%）、黏土类轻集料（约占总量的60%）以及沸石轻集料和煤矸石轻集料等（后几种的生产较少），统计表明：1995年，我国人造轻集料的年产量约为200万立方米，加上多年徘徊的年产量100万立方米的天然轻集料，总量约达300万立方米，以后几年内每年都以10%的递增速度发展，到2000年，我国各种轻集料产量达460万立方米，其中人造轻集料约340万立方米；我国各种轻集料的性能详见表10.3-44。

表10.3-44 我国几种普通轻集料的性能

轻集料品种	堆密度 /kg·m^{-3}	筒压强度 /MPa	1 h吸水率 /%	颗粒尺寸 /mm
页岩	300～700	0.8～4.0	<10.0	5～30
黏土	400～800	1.0～7.0	<10.0	5～30
粉煤灰	700～900	4.5～10.0	<22.0	5～20
膨胀珍珠岩	350～450	1.2～1.5	3.0～5.0	5～30
煤矸石	800～950	4.0～5.0	5.0～8.0	5～30
煤渣	560～825	<23.5	9.8～12.0	5～30
沸石	500～600	5.0～7.0	1.3	5～20

我国轻集料主要用于房屋建筑外墙板的轻集料混凝土和建筑砌块上，在承重结构中使用还不广泛，有统计数据表明：在20世纪70年代到80年代中，用于结构保温墙体工程的轻集料约占轻集料总量的70%～80%（其制品以小型空心砌块为主，并适当发展了轻质条板和大型复合墙板），用于承重结构的轻集料约占轻集料总量的20%～30%。

在我国，轻集料混凝土走过了近40年的研究和应用历程，由于技术、经济和建设观念的局限，该技术没有获得预期的市场份额，20世纪90年代以后，国民经济迅猛增长，带动了建筑业的快速发展，尤其是高层、超高层建筑、海工建筑以及大跨度建筑的建设，轻集料混凝土以其结构自重轻、节约材料用量、运输和吊装效率高、减少地基荷载和改善构筑物功能等特点，使其获得前所未有的发展空间。

5.9.2 轻集料混凝土的配合比设计

1）常用的轻集料混凝土强度公式　目前常用的轻集料混凝土的强度公式有两种形式。

形式一：

$$R_{28}=b_1C/W+b_2r_k+b_3V_Q+a \quad (10.3\text{-}53)$$

式中，R_{28}为轻集料混凝土28天抗压强度，MPa；C/W为轻集料混凝土的有效水灰比；r_k为轻集料的颗粒密度；V_Q为轻集料实际用量；b_1、b_2、b_3、a为试验参数。

形式二：

$$R_{28}=b_1R_c+b_2c/w+b_3R_T-a \quad (10.3\text{-}54)$$

式中，R_c为水泥实际强度，MPa；R_T为轻集料筒压强度MPa，其他符号同前。

2）轻集料混凝土干表观密度和轻集料筒压强度关系公式　有学者将轻集料混凝土的干表观密度和轻集料的筒压强度综合考虑，提出了二者的关系公式：

$$\frac{R_{28}-R_T}{R_c}=a\frac{c}{\rho_h}+b \quad (10.3\text{-}55)$$

式中，ρ_h为轻集料混凝土干表观密度；a、b为试验参数，经回归分析，$a=11.645$，$b=-2.107$。

3）绝对体积法和松散体积法　绝对体积法计算步骤如下。

根据普通混凝土试配强度确定方法确定试配强度，然后查表确定水泥标号、品种和用量以及净用水量和砂率。

计算细集料和砂用量，公式：

$$S=[1-(C/\rho_c+W/\rho_w)]S_p\rho_s \quad (10.3\text{-}56)$$

计算粗集料用量，公式：

$$G=[1-(C/\rho_c+W/\rho_w+S/\rho_s)]\rho_g \quad (10.3\text{-}57)$$

查表确定附加吸水量后加上净用水量为总用水量。

计算干表观密度，公式：

$$\rho_{ch}=1.15C+G+S \quad (10.3\text{-}58)$$

对比设计要求的干表观密度，进行调整和计算。

式中，S为细集料或砂的用量；C为单方水泥用量；W为净用水量；S_p为密实体积砂率；ρ_c、ρ_w、ρ_s分别为水泥、水、砂或细集料密度；ρ_g、ρ_{ch}分别为粗集料表观密度和混凝土干表观密度。

松散体积法的计算类似于绝对体积法，二者的区别在于松散体积法选用松散体积砂率，利用经验表选取粗、细集料体积，然后利用粗、细集料的堆积密度计算二者用量。

4）以容重为主要参考因素的高性能轻集料混凝土配合比设计方法

① 高性能轻集料混凝土配合比设计思路　轻集料混凝土同普通集料混凝土相比，其主要差别在于集料的不同，轻集料混凝土采用表观密度较小的轻集料和陶砂部分或完全地取代普通集料和砂，从降低混凝土容重的目的出发配制而成。所以影响轻集料混凝土性能最重要的因素必然是轻集料。

从轻集料性能出发来分析，第一，轻集料表面具有大量非贯通毛细孔，在混凝土硬化阶段，轻集料与水泥浆体界面的毛细孔会产生吸水与失水现象，造成“自真空”作用，使混凝土与浆体界面黏结力增强，界面强度提高，硬化多孔料浆结构改善，利于混凝土结构整体强度提高。有资料介绍由于轻集料表层存在着不贯通开放孔，利用轻集料配制混凝土时，在开始搅拌阶段多孔表面就已经吸入了拌合水，吸水过程中，从液态水泥浆中夺取过剩的水，同时夺取了可溶性氢氧化钙和石膏，而水泥的细颗粒同时也被表面气孔吸入，即使其水灰比比集料间水泥浆体低，它最终也能硬化，而且在轻集料混凝土硬化阶段，水会从集料内部反向迁移到水泥石中，改善了反应接触带的形成条件，使得直接贴近集料接触区的水泥石层结构紧密。对于性能优异的轻集料而言，颗粒内部只渗入可改变孔壁的碱性溶液，水泥浆贴近集料表面，在水泥石和集料的界面上无气孔和孔穴，如同密实集料混凝土结构。从而使轻集料混凝土中轻集料和砂浆的界面过渡层结构得到改善，形成砂浆同轻集料相互“镶嵌”的结构，其硬化后界面连接紧凑，性能优于普通混凝土中作为薄弱环节的界面过渡区，进而保证了可以利用低强度的轻集料制备高强度的混凝土。第二，煅烧型轻集料属于烧结土质材料，经过高温煅烧，表面具有一定活性，能与水泥石中的氢氧化钙发生化学反应，同时，有资料表明该反应对其耐久性并无不良影响，相反增加了集料和水泥石的黏结力，对提高轻集料混凝土强度非常有利。第三，人工轻集料一般外形较规则，对于高性能人造轻集料而言，可从选粒工艺上人为调整颗粒级配，使颗粒堆积较均匀紧密，因此，轻集料混凝土在外力作用下，受力状态较均匀，也使得轻集料混凝土比强度提高。第四，轻集料具有许多封闭孔隙，热导率减小，因此轻集料混凝土保温性能良好。第五，由于轻集料与水泥浆界面黏结强度高，切断了侵蚀性介质渗透的一条主要通道，使之不易渗入混凝土内部，进而使轻集料混凝土抗侵蚀性能提高，碱集料反应发生的可能性降低，同时，轻集料混凝土抗渗性能也较普通混凝土有所提高，因此轻集料混凝土护筋性与普通混凝土相比并不降低。另外，在混凝土新拌过程中，轻集料多孔性特点必将给混凝土中引入一定量气体，从而起到调节混凝土和易性的作用，同时，含气量的提高使轻集料混凝土的抗冻性能提高。

但是，轻集料同时也给轻集料混凝土设计、配制、施工以及性能等各方面带来了许多不利影响。

首先，由于集料性能变异性较大，设计时影响因素增多，从而配制混凝土性能易出现较大差异；其次，轻集料开放孔的数量和孔径变化大，造成了集料吸附水量的不同，从而使新拌轻集料混凝土和易性不易控制，工程施工可操作性变差；另外，轻集料表观密度小，上浮现象较严重，混凝土均质性不易控制；同时在混凝土中起骨架支撑作用的轻集料颗粒强度较低，所以轻集料混凝土的极限强度降低，使超高强轻集料混凝土的实现较困难。

通过上述分析，实现轻集料混凝土的高性能化应该从以下几方面考虑：

(a) 降低容重是轻集料混凝土研发应用的初衷，所以在高性能轻集料混凝土设计上应首要考虑容重的需求；

(b) 高性能轻集料混凝土应该具有适宜的承载能力和优良的工作性，既保证构筑物的实际使用，又能满足现代混凝土泵送施工的要求；

(c) 高性能轻集料混凝土应具备优异的耐久性能，从其最适宜的用途出发，其抗渗性能、抗海水侵蚀性能、抗冻融循环破坏能力等均应有大幅提高。

在研究中，从以上思路出发，提出了以容重为主要参考因素的高性能轻集料混凝土配合比设计方法，在混凝土实现轻质化的前提下，来考虑其强度、耐久性等性能的发展。

首先根据混凝土结构模型示意图（见图10.3-45）结合轻集料的空隙率，提出了富余填充系数的概念，计算公式如下：

$$\delta=\frac{V_1-\varepsilon}{\varepsilon} \qquad (10.3\text{-}59)$$

式中，δ 为富余填充系数；V_1 为砂浆体积；ε 为轻集料的空隙率。

根据富余填充系数计算砂浆体积和轻集料的体积，结合砂浆的堆积密度和轻集料的堆积密度，计算出砂浆和轻粗集料的质量。砂浆的配合比根据普通砂浆配合比来计算（若采用陶砂配制轻集料混凝土，则将砂浆看作是净浆同陶砂的组合，利用该思路来进行设计）。



图10.3-45 混凝土结构模型示意图

②高性能轻集料混凝土配合比设计方法

(a) 根据工程具体施工要求，结合试验室研究经验确定富余填充系数。

(b) 砂浆和轻集料体积的确定：

$$V_1=\delta\varepsilon+\varepsilon \qquad (10.3\text{-}60)$$

$$V_2=1-V_1 \qquad (10.3\text{-}61)$$

式中 V_2 为轻粗集料体积；V_1、ε、δ 同前；

(c) 轻集料重量的确定：

$$m_2=V_2\rho_2$$

式中，m_2 为轻集料重量；ρ_2 为轻集料堆积密度。

(d) 砂浆配合比的确定 若细集料采用普通中砂，则砂浆配合比的确定同普通砂浆的配合比确定方法，其中砂浆的要求强度应根据轻集料混凝土的设计强度要求、所用轻集料的筒压强度、吸水率结合试验室试配经验来确定。

若细集料采用陶砂，则将砂浆看作是净浆同陶砂的填充组合，其配合比思路和计算方法等同于前述方法。

(e) 计算混凝土的干表观密度：

$$\rho_c=a[(m_1+m_2+m_3+m_4)-bf(A)]+c \qquad (10.3\text{-}62)$$

式中，ρ_c 为混凝土干表观密度；A 为混凝土的含气量；m_1、m_2、m_3、m_4 分别为胶凝材料、轻集料、砂、水用量；a、b、c 为试验参数。

③ 高性能轻集料混凝土配合比同常规轻集料混凝土配合比计算结果对比

作者提出的高性能轻集料混凝土配合比设计方法与绝对体积法的设计思路基本一致。在基本相同的条件下，将二者的计算结果进行了对比。

高性能轻集料混凝土配合比计算：

条件轻集料采用高性能500级轻集料；

富余填充系数0.40；

砂浆配合比 $m_c:m_s:m_w=1:1.2:0.49$

m_c、m_s、m_w 分别为水泥、砂、水的重量，kg。

高性能轻集料混凝土配合比计算和试验结果见表10.3-45。

表10.3-45 高性能轻集料混凝土配合比计算及试验结果

项目	m_c /kg	m_s /kg	m_w /kg	$M_{轻集料}$ /kg	计算容重 /kg
配合比计算	472	567	189	372	1 600
试验项目	坍落度/mm	28天抗压强度/MPa	容重 /kg	容重差 /kg	
测试结果	200	33.5	1 598	2	

根据表10.3-45高性能轻集料混凝土配合比所配制混凝土的强度等级为CL30。在条件基本相同条件下采用绝对体积法计算结果见表10.3-46。

表10.3-46 采用绝对体积法计算的轻集料混凝土配合比结果

项目	m_c /kg	m_s /kg	m_w /kg	$M_{轻集料}$ /kg	计算容重 /kg
配合比计算	470	599	190	360	1 500

通过两种方法计算结果比较发现：采用绝对体积法计算的轻集料混凝土配合比中，轻集料用量较高性能轻集料混凝土配合比计算的轻集料用量少，普砂用量增大，所以理论上所配制混凝土的实际容重应该有所增大，进而计算容重与所配制轻集料混凝土实际容重差值变大。所以从容重角度出发，高性能轻集料混凝土配合比计算方法的适宜性更好。

5.9.3 轻集料混凝土的工作性评价方法

由于轻集料混凝土中轻集料密度与水泥石密度之间存在着较大的差别，故而对于轻集料混凝土工作性的评价需要采取坍落流动度、L形流动槽和V形流动槽以及特殊的评价轻集料上浮性方法来综合评价。L形流动槽和V形流动槽图形见图10.3-46、图10.3-47。

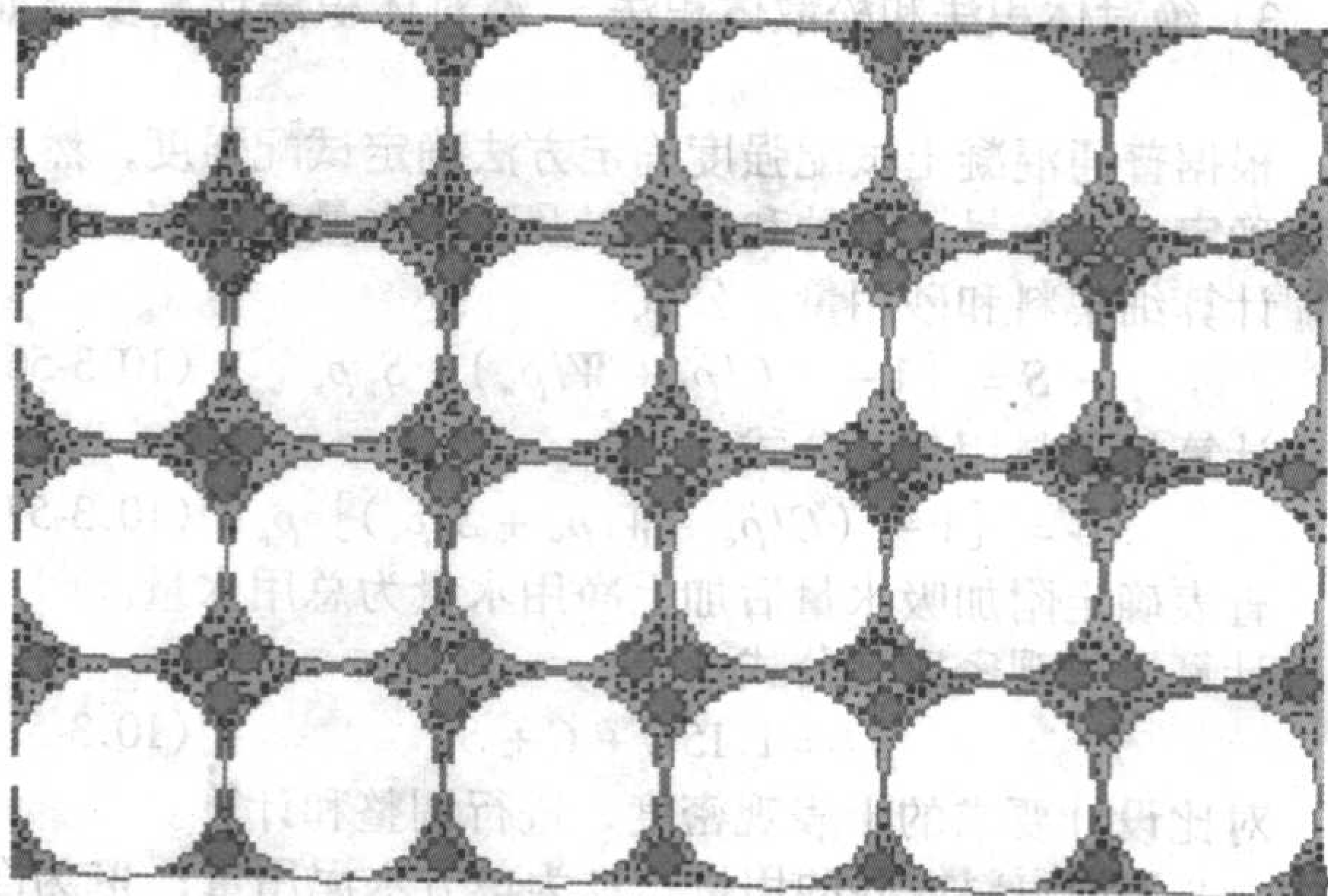


图10.3-46 L形流动槽

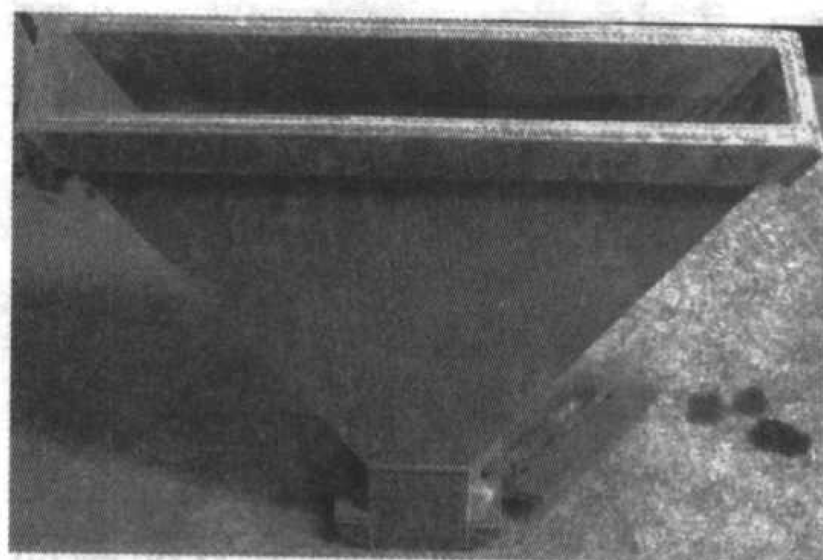


图10.3-47 V形流动槽

高性能轻集料混凝土中集料上浮现象易使混凝土出现严重分层离析，从而严重影响着轻集料混凝土的工作性。针对该问题，中国建筑材料科学研究院自行设计了一套高性能轻集料混凝土中集料上浮性评价方法。

(1) 轻集料上浮原因分析及影响因素

1) 轻集料上浮原因分析　高性能轻集料混凝土拌合物是由轻集料、细集料、胶结材料（水泥和矿物外加剂）、水和化学外加剂组成，由于这些组分之间的密度差异，在混凝土成形初期，轻集料和水密度较小而上浮，水泥浆体密度较大而下沉，从而产生混凝土拌合物分层离析现象，随着时间推移，混凝土流动性逐渐消失，对集料包裹力逐渐增大，使集料受力达到平衡，上浮现象消失。但是高性能轻集料混凝土浇注初期的集料上浮现象已经使混凝土结构整体均质性变差，造成高性能轻集料混凝土分层，给混凝土结构带来固有缺陷，影响了混凝土构筑物的耐久性和寿命，制约了轻集料混凝土高性能化的实现，已成为亟待解决的问题之一。

2) 轻集料上浮性影响因素　从轻集料在新拌混凝土中的实际受力情况（见图10.3-48）分析，轻集料上浮性的主要影响因素有：轻集料的上浮速度、外观形貌以及颗粒级配等。

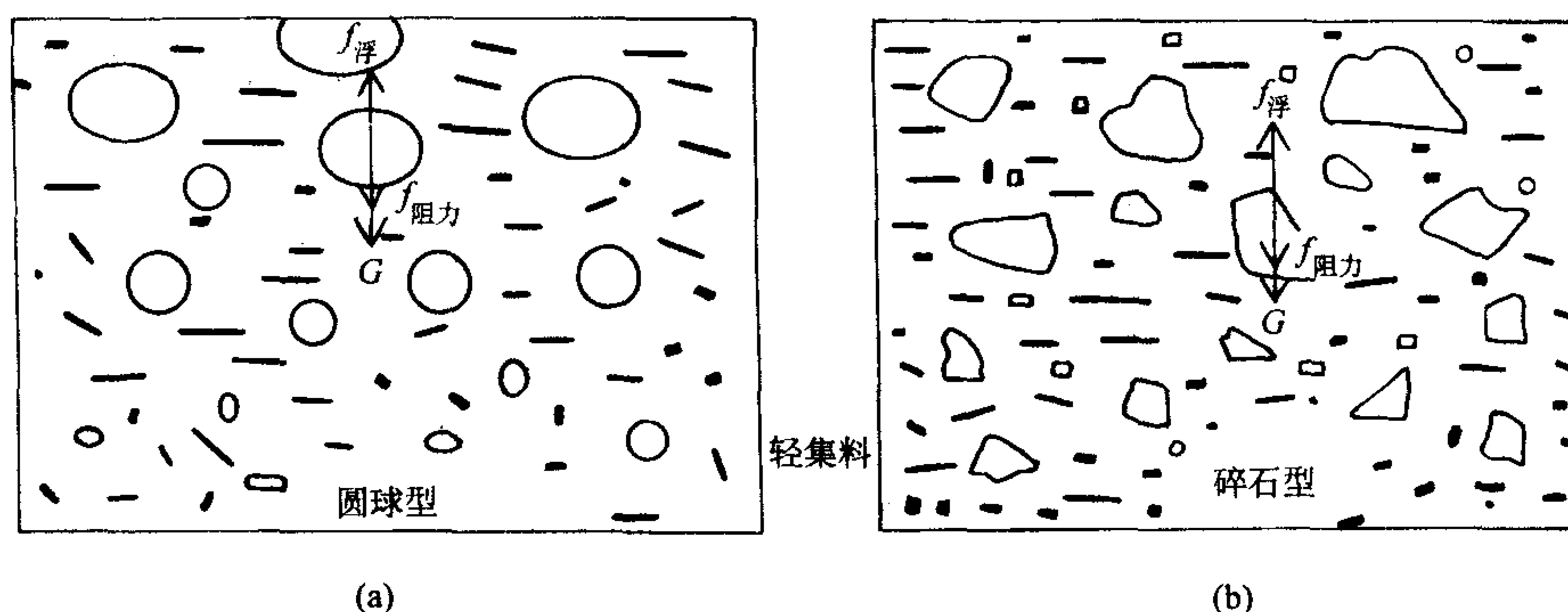


图10.3-48　轻集料新拌混凝土的受力情况

① 轻集料上浮速度的影响因素　影响轻集料上浮速度的因素可以通过分析颗粒运动方程来得到，根据力学原理，轻集料在新拌混凝土中受到砂浆黏性阻力、自身重力和砂浆给予的浮力作用，轻集料运动方程为：

$$\frac{4}{3}\pi r^3\rho_1\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}=\frac{4}{3}\pi r^3\rho_1 g-6\pi r\eta v\ \frac{4}{3}\pi r^3\rho_2 g+f(P)+f(H) \tag{10.3-63}$$

式中，v为相对运动速度；r为颗粒粒径；η为黏度；g为重力加速度；ρ_1、ρ_2分别为轻集料和混凝土的密度；$f(P)$为压力相因子，表征压力变化对颗粒运动速度的影响；$f(H)$为历史相因子，表征流体的历史相对颗粒运动速度的影响。

在静态下忽略$f(P)+f(H)$，得

$$\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}+\frac{9\eta}{2\rho_r^2}v=g\left(1-\frac{\rho_2}{\rho_1}\right) \tag{10.3-64}$$

初始条件设定为：$t=0$，$v=0$，两边积分得：

$$v=\frac{2r^2g(\rho_1-\rho_2)}{9\eta}\left(1-\mathrm{e}^{-\frac{9\eta}{2\rho r^2}t}\right) \tag{10.3-65}$$

当$t\to\infty$时，

$$v=\frac{2r^2g(\rho_1-\rho_2)}{9\eta} \tag{10.3-66}$$

当$\rho_1<\rho_2$时，$V<0$，集料向上漂浮。

从分析公式可以看出：轻集料的上浮速度与粒径的平方成正比，与集料同混凝土的密度差成正比，与砂浆的黏度成反比。而束缚轻集料所需的功同上浮速度的平方成正比。所以控制轻集料上浮就需要减小轻集料的上浮速度，其方法有：(a) 在轻集料生产过程中，在保证轻集料颗粒级配的基础上，控制轻集料的粒径，尽量减小轻集料的最大粒径；(b) 通过加入粉煤灰、磨细矿渣等矿物外加剂的方法来减小砂浆的密度，从而减小集料同混凝土的密度差；(c) 加入起增黏作用的化学外加剂以增大砂浆的黏度，或者加入有机纤维，通过其在水泥浆中形成的网络效应来增大砂浆对轻集料的束缚。

② 外观形貌的影响　前面已经分析过，在轻集料混凝土中，轻集料受到砂浆黏性阻力、自身重力和砂浆给予的浮力作用，当集料体积完全相同时，集料所受到的浮力相同，假使轻集料的重力相同，则轻集料的上浮速度主要决定于砂浆对轻集料的黏性阻力。从几何学角度看，同体积的前提下，圆球型的表面积最小，从而在相同的介质中，当颗粒的表面状况完全相同时，圆球型颗粒受到的阻力应该是最小的。所以在界定的条件下，圆球型轻集料受到的黏性阻力一定小于其他形状的轻集料所受的黏性阻力，从而，圆球型轻集料在混凝土中的上浮现象必然较碎石型高性能轻集料严重。

③ 轻集料颗粒级配的影响　根据《轻集料及其试验方法 第1部分：轻集料》GB/T 17431.1—1998规定：单一级配轻集料主要集中在10~16 mm的粒径范围内，占到了85%以上，公称粒级5~16 mm连续级配轻集料主要集中在5~16 mm的粒径范围内，其中5~10 mm的轻集料占有约25%的比例。

当砂浆黏度、轻集料密度以及集料同混凝土的密度差相同时，束缚10 mm和16 mm两种粒径集料上浮所需功的比值计算如下（体积计算时采用理想圆球型）：

$$\frac{w_{10\ \mathrm{mm}}}{w_{16\ \mathrm{mm}}}=\frac{\frac{4}{3}\rho\pi r_{10\ \mathrm{mm}}^3 v_{10\ \mathrm{mm}}^2}{\frac{4}{3}\rho\pi r_{16\ \mathrm{mm}}^3 v_{16\ \mathrm{mm}}^2}=\frac{r_{10\ \mathrm{mm}}^3 v_{10\ \mathrm{mm}}^2}{r_{16\ \mathrm{mm}}^3 v_{16\ \mathrm{mm}}^2}$$
$$=\frac{r_{10\ \mathrm{mm}}^3\times\frac{2r_{10\ \mathrm{mm}}^2 g\Delta\rho}{9\eta}}{r_{16\ \mathrm{mm}}^3\times\frac{2r_{16\ \mathrm{mm}}^2 g\Delta\rho}{9\eta}}=\frac{r_{10\ \mathrm{mm}}^5}{r_{\mathrm{mm}}^5}=\frac{5^5}{8^5}=\frac{1}{10.5} \tag{10.3-67}$$

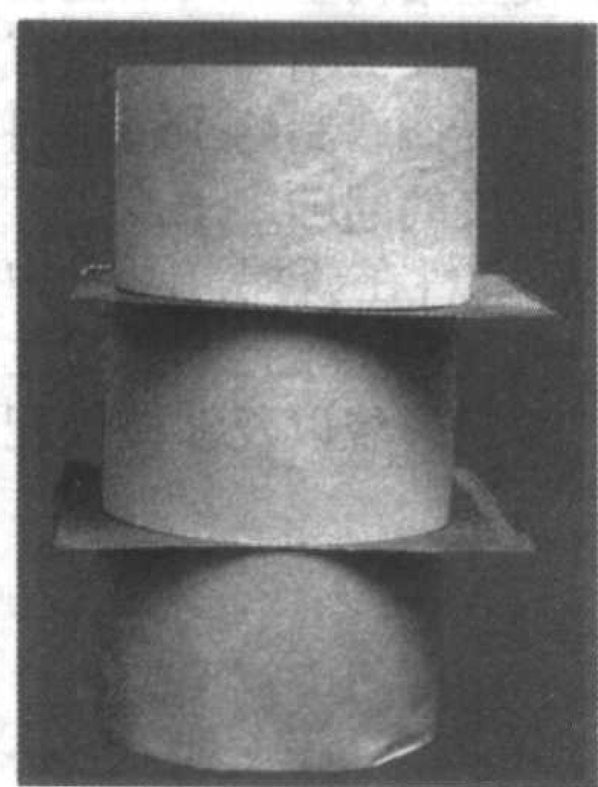
式中，w表示束缚轻集料上浮所需的功；r、v、ρ、η见颗粒运动方程式(10.3-63)。

由式(10.3-67)可以看出：粒径缩小，束缚轻集料上浮所需的功也大幅减少，连续级配轻集料中由于小粒径集料的存在，使轻集料上浮率减小，从而调整了高性能轻集料混凝土中每层集料的分布量，利于混凝土工程施工和耐久使用，同时也保证了高性能轻集料混凝土的均质性要求。

(2) 评价模具

研究过程中，首先设计了轻集料上浮性评价专用模型，

外观照片及试模尺寸见图 10.3-49。



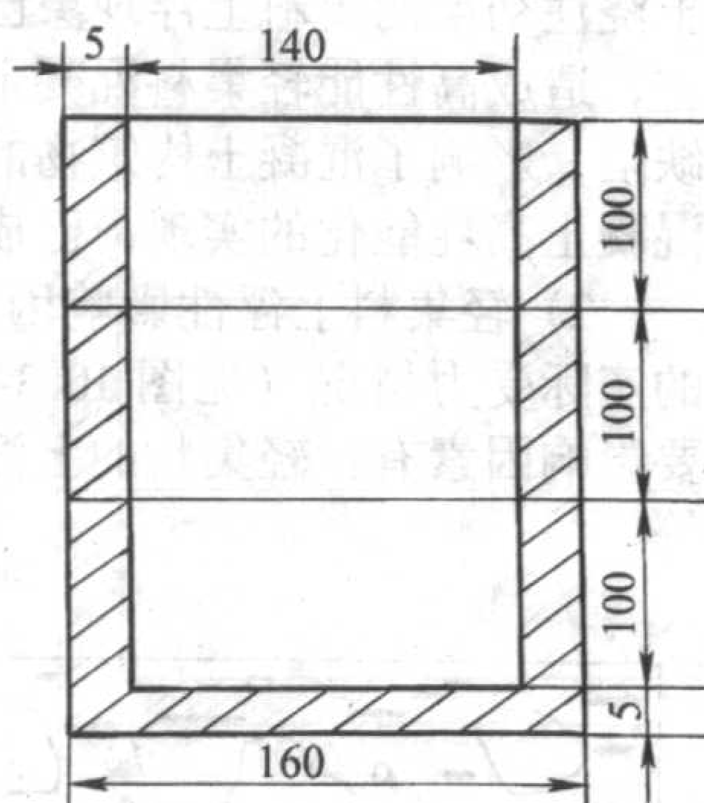


图 10.3-49 轻集料上浮性评价模具

(3) 操作方法

1) 试验前，将模具的上、中、下三部分固定为一体（试验中采用胶带固定），并润湿，置于水平的振动台上，待用；

2) 将新拌混凝土分三层均匀地装入模具，使捣实后每层高度为模具总高度的三分之一左右，每层用润湿的插捣棒插捣 20 次，插捣需均匀。顶层插捣完后，刮去多余的混凝土，并用抹刀抹平。

3) 清除振动台上的混凝土后，开始振动，从装料到开始振动时间应控制在 150 s 内完成。

4) 振动时注意：操作人员需压住模具，力度控制在保证不使模具从振动台上跳起为宜，同时操作人员应严格控制振动时间，表层振出的集料应记入上层轻集料总量中。

5) 振动完毕，静止 5 min 后，将插板插入，注意在插插板时，操作人员应压紧模具，用橡胶锤敲击插板将之敲入，力度应适中。

6) 用水将每层混凝土中的轻集料洗出，注意应洗净集料表面黏附的砂浆。

7) 将每层洗出的轻集料烘至恒重，在干空室中静置 24 h，然后分别称重，记下重量。

8) 将烘至恒重的每层轻集料筛分，分别称取每号筛的筛余量。

9) 利用下列公式计算轻集料和不同粒径轻集料的分层百分率：

$$\gamma = \frac{W_n}{W_1 + W_2 + W_3} \times 100 \qquad (n = 1、2、3) \tag{10.3-68}$$

式中，γ 为每层轻集料（该粒径轻集料）的分层百分率，%；W_n 为各层轻集料（各层该粒径轻集料）的质量，kg；W_1、W_2、W_3 分别为每层轻集料（每层该粒径轻集料）的质量，kg。

10) 轻集料上浮性评价　根据每层轻集料（该粒径轻集料）的分层百分率，计算出三层间的差异，利用该差值来评价轻集料上浮程度，进而预测出硬化后高性能轻集料混凝土的均质性。

编写：王　玲（中国建筑材料科学研究院）
管学茂（中国建筑材料科学研究院）

参考文献

1 J Bensted, P Barnes. Structure and Performance of Cements. 2nd ed. London and New York: Spon Press, 1992

2 Ivan Oder ·Special Inorganic Cements· London and New York: E&FN Spon, 2000

3 沈威, 黄文熙, 闵盘荣. 水泥工艺学. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1991

4 Taylro H F W. Cement Chemistry. London: Academic Press, Harcourt Brace Jovanovich Publisher, 1990

5 胡曙光等. 特种水泥. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1999

6 向才旺, 郭俊才, 姚大喜. 水泥应用. 北京: 中国建材工业出版社, 1999

7 王燕谋, 苏慕珍, 张量. 硫铝酸盐水泥. 北京: 北京工业大学出版社, 1999

8 隋同波. 低钙高性能硅酸盐水泥的研究: [学位论文]. 北京: 中国建筑材料科学研究院, 2001

9 李坚利. 水泥工艺学. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1998

10 乔英杰, 李家和, 宋伟国, 曲海涛. 特种水泥与新型混凝土. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社, 1997

11 吴中伟. 高性能混凝土. 北京: 中国铁道出版社, 1999

12 陈肇元等. 高强混凝土及其应用. 北京: 清华大学出版社, 1992

13 A. M. 内维尔. 混凝土的性能. 李国泮, 马贞勇译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1993

第11篇

其他新型无机材料

主　编　施剑林

编　写　奚同庚　蔡　岸　李　蔚
陈航榕　张玲霞　谭寿洪
王艳香　唐惠东　黄校先

审　稿　中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会

第1章　绝 热 材 料

1　概述

自1973年世界出现能源危机以后，节能技术受到各国高度重视，已被称为“第五能源”。发达国家先后制定和颁布了节能法，大力加强各种新型节能技术的研发和推广。在各种节能技术中，应用绝热材料的保温和保冷技术，由于其节能效果显著、投资较少、发展潜力巨大而特别引人瞩目，已经在工业、农业、国防和生活各个领域得到了广泛的应用，在动力、冶金、建筑、化工、宇航、交运、轻工等众多产业部门的节能和环保中发挥了重要作用。许多国家的实验数据和工业应用的实测结果均表明，在工业炉窑、热网管道（蒸汽管道和物料管道）和建筑物等采用新型高效绝热材料替代传统材料后，一般可节能15%～30%。被誉为第三代耐火材料的高温耐火纤维绝热材料，诸如多晶氧化铝纤维、稳定氧化锆纤维和莫来石纤维等，它们具有质轻、耐高温(900～1 600℃)、热导率低、热容量小（耐火砖:轻质砖:耐火纤维=20:7:1）的特点。因此用它们代替耐火砖作炉衬，不但可大大节约能源（分别为节煤20%、节油30%、节电40%），而且可大大缩短加热时间和冷却时间，提高劳动生产率。一台全纤维炉衬的改造费用通常一年内节能所取得的效益即可回收。再如中温绝热材料岩棉、矿棉和玻璃棉，可广泛应用在热网管道、建筑等的绝热保温，一般可节能10%～15%以上。

因此，近几十年来以各类新型绝热材料为核心的保温和保冷节能技术的研发相当活跃。不同使用温度范围的各类新型绝热材料产品的问世，更极大地推动了绝热材料在各个工业领域的广泛应用，从而不仅明显提高了能源利用效率，取得了重大经济效益，而且具有改善环保、安全生产等明显的社会效益。因此，国外已把“单位GDP值的能耗比”作为衡量国家工业先进水平的标志之一，并把单位人口绝热材料的使用量，作为衡量该国民众生活质量的指标之一。

绝热材料（thermal insulating materials）亦称为隔热材料，系指对热流具有显著阻抗性，其常温热导率一般小于0.11 W/（m·K）的材料或材料复合体，绝热制品系指被加工成至少有一面与被覆盖表面形状一致的各种绝热材料的成品。防止和减少热力设备及管道散热的绝热材料，通常称为保温材料，在冷冻（普冷）和低温（深冷）下使用的绝热材料称为保冷材料。绝热材料的基础是材料科学和工程热物理（特别是传热学），还涉及到物理学、测试技术、高低温技术等领域。

煤炭、石油储量日益减少与工业生产和人类生活对能源需求不断增长之间矛盾日趋尖锐，以航天技术为代表的高科技领域对绝热材料性能更高的需求，这些极大地促进了质量轻、性能优、成本低、环保性能好的新型绝热材料的研发。目前，绝热材料的使用温度范围已大大拓宽，下至－270℃，上至2 760℃以上。绝热材料的绝热性能取得了突破性提高，经对配方优化热设计的若干种新型绝热材料在室温下的热导率已降到静态空气热导率之下，并在航天技术中取得了成功的应用。

近十多年来，纳米技术日益发展和纳米材料研究的深入，为在绝热材料研究中引进纳米技术创造了有利条件。被称为新一代或超级绝热材料——纳米绝热材料的研发已经取得重大进展，它所具有的很高的单位厚度热阻值，使得绝热材料的应用从传统产业向高科技产业和产品延伸成为可能，其发展潜力和前景相当令人鼓舞。

本章将对绝热材料的分类和特点、热物理基础、影响绝热性能的物理和化学因素、绝热材料的适用范围、性能优化和热设计、绝热材料正确选择和合理使用及其在大型热力装置中优选应用实例等方面进行阐述和讨论，为发挥绝热材料应用中的最佳技术和经济效果，提供科学技术依据和方法。

2　绝热材料的分类及其形态

绝热材料种类繁多，分类方法通常有四种，即按材质或组分、按使用温度、按形态和按结构分类。

按材质或组分可分为无机非金属绝热材料、有机绝热材料、金属绝热材料以及上述材料组合的复合绝热材料。

按使用温度可分为低温绝热材料、中温绝热材料和高温绝热材料。如果分得更细一些，还可增加超高温绝热材料和深冷绝热材料。

按材料形态可分为纤维型绝热材料、颗粒纤维混合型绝热材料、块状多孔型绝热材料、散状颗粒型绝热材料和多层复合型绝热材料，详见表11.1-1和图11.1-1。

表11.1-1　典型绝热材料按形态分类表

按形态分类	材料名称	制品形状
块状多孔型	泡沫聚苯乙烯	板、块、筒
	泡沫聚氯乙烯	板、块、筒
	泡沫聚氨酯	板、块、筒
	酚醛泡沫	板、块、筒
	脲醛泡沫树脂	板、块、筒
	泡沫玻璃	板、块、筒
	各种轻质耐火砖	块
	泡沫橡胶	板、块、筒
	碳化软木	板、块
	水泥膨胀珍珠岩	板、块、半圆筒
	泡沫混凝土	板、块、半圆筒
	硅藻土保温板	板、块、半圆筒
	泡沫氧化铝砖	砖、板
	泡沫氧化锆砖	砖、板
	轻质绝热砖	块、异形件
纤维型	岩棉	毡、筒、带、板、散装粒状
	玻璃棉	毡、筒、带、板
	矿棉	毡、筒、带、板、散装粒状
	各种硅酸铝纤维	毡、带
	各种陶瓷纤维	毡、带、板
	石墨纤维	毡、带
	碳纤维	毡、带
散状颗粒型	硅藻土粉料	粉粒状、块
	蛭石粉	粉粒状、块
	膨胀珍珠岩粉料	粉粒状、块

续表 11.1-1

按形态分类	材料名称	制品形状
颗粒纤维混合型	微孔硅酸钙	板、筒
	玻璃钢	板、筒
	Min-K 材料	板、筒
多层复合型	金属箔、纤维布	夹层、蜂窝状
	纤维纸、镀金属的有机薄膜	多层状
	玻璃钢以及无机粉体材料等作为多层层状复合绝热材料的单元	板、筒

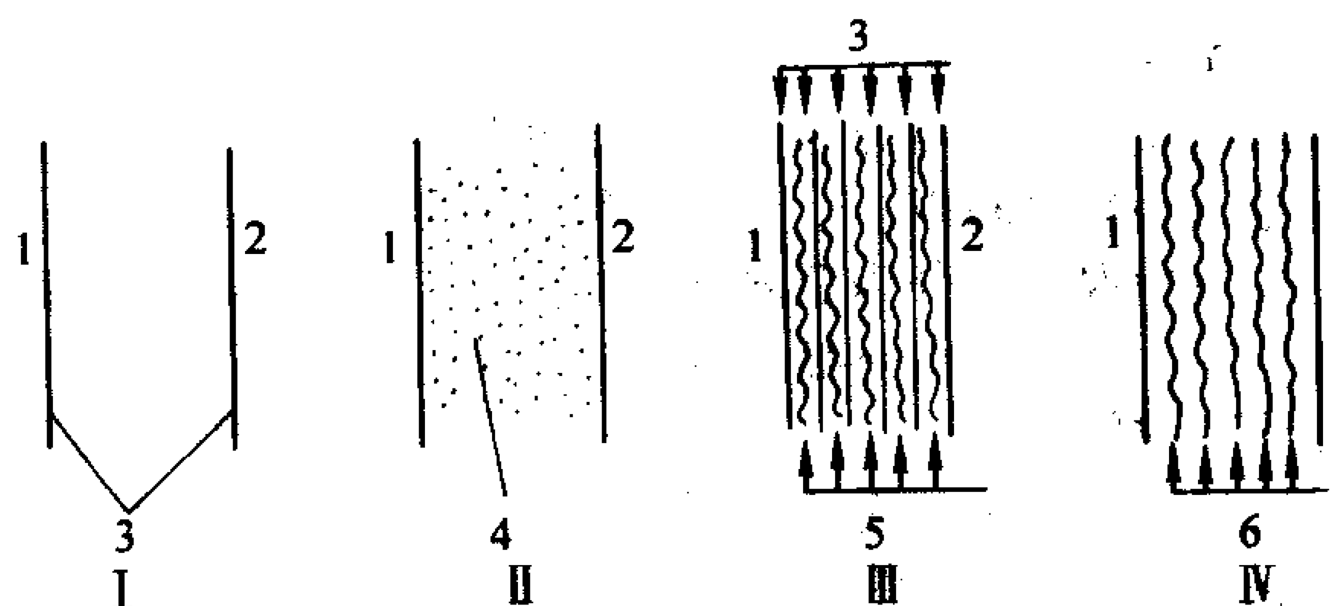
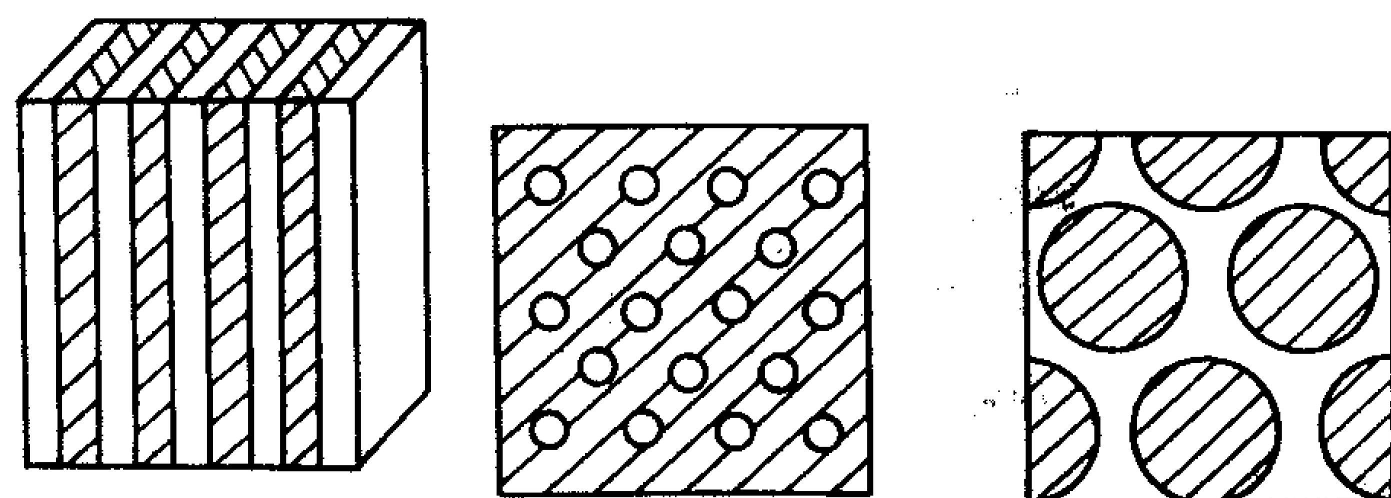


图 11.1-1 空气层、真空型多层绝热材料结构示意图
1—热面；2—冷面；3—反射屏；4—颗粒、粉末；5—纤维布、纸、毡等；6—镀金属的有机薄膜

按材料结构可分为三种绝热材料，即固体基质呈连续相而气孔呈不连续相绝热材料、固体基质呈不连续相而气孔为连续相绝热材料、固体基质和气孔均为连续相绝热材料，见图 11.1-2。



(a) 固体基质和气孔均为连续相分布 (b) 固体基质呈连续相而气孔呈不连续相分布 (c) 固体基质呈不连续相而气孔为连续相分布

图 11.1-2 绝热材料按结构分类的示意图

3 绝热材料的微观传热理论基础

3.1 物质导热机制概述

研究物质热传导的方法有两种。一种是从工程热物理学科的角度出发，通过宏观的、现象的研究，寻找在不同边界条件下，热在各种状态的物质中传导的规律，并运用数学手段，把温度场、热流量、研究对象的热物理性质以及几何外形条件联系起来，进而解决工程热系统中的热传导问题。另一种是从物理学科和材料学科的角度出发，以固体物理和物理力学等为基础，通过微观的、本质的研究，从分子和电子等微观粒子相互作用，去揭示热传导的机制，阐明影响热传导的晶体结构、显微结构和其他物理化学因素，把微观结构和宏观热传导联系起来，找出其规律，进而去预测物质和材料的导热性质，去探讨改变和控制物质热传导能力的途径。

热的理论总是和物质的内能密切相关的。在热力学中，内能是属于与物质的物理和化学状态——物质内分子和原子的取向及它们的运动有关的能量。热力学理论告诉我们，热是一种联系到分子、原子、电子、声子等以及他们的组成部分的移动、转动、振动和相互作用的能力。因此，物质的导热本质或机制就必然与组成物质的微观粒子的运动有密切的关系。

不同的物质以及物质所处的不同状态（固态、液态和气态），由于结构上的差别，导热的机制当然也不相同，相应的导热能力也大不一样。不过有一点是共同的：即所有物质的热传导，不管它处于什么状态，都是由于物质内部微观粒子相互碰撞和传递的结果。

在气体和液体中，热传导通常是通过分子和原子相互作用或碰撞来实现的。

在无机介电体（许多无机非金属材料）中，热传导是通过晶体点阵或晶格的振动来实现的。由于晶格振动的能量是量子化的，我们把晶格振动的“量子”称为声子。这样，介电体的热传导就可以看成是声子相互碰撞和传递的结果。

在金属晶体中，热传导主要通过电子的相互碰撞和传递来实现，声子的相互碰撞和传递也有微小的贡献。

在上述三种导热机构中，热传导的速度以电子碰撞的机制——电子导热最快，声子碰撞即声子导热次之，分子碰撞即分子导热则最小。这就是金属晶体的热导率一般比介电体大的原因。热导率最小的是气体，而液体（金属液体除外）的热导率大多是介于介电体和气体的热导率之间。

鉴于绝热材料的气孔率很高，而且某些波段的辐射对绝热材料的基体材料具有穿透性，热辐射对绝热材料有效热导率的贡献——辐射导热，即光子导热不容忽视，在高温下更为明显。

在固体介电体中，声子导热虽然是导热的主要机制，但并不是唯一的机制。在介电体中除了振动能以外，还有一小部分是较高频率的电磁辐射能。在温度不太高的情况下，由于较高频率的电磁辐射能在总的能量中所占的比重非常小，所以在讨论比热容和热导率时，通常都忽略不计。但是，当温度升到足够高时，这部分辐射能所占比重就增大了。

处于温度 T 的黑体每单位体积的能量 E_T 由下式给出

$$E_T = \frac{4\sigma n^3 T^4}{C} \quad (11.1\text{-}1)$$

与升高辐射温度的能量相对应的体积热容 c_V 则由下式给出

$$c_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right) = \frac{16\sigma n^3 T^3}{C} \quad (11.1\text{-}2)$$

式中，σ 为斯蒂芬-玻尔兹曼常数（5.67×10^{-8} W·m^{-2}·K^{-4}）；C 为光速（3×10^8 m/s）；n 为折射率。

辐射的速度 $v=\frac{C}{n}$。把它和式（11.1-2）一起代入表示导热机制的方程式后，就可得到

$$\lambda_r = \frac{16}{3}\sigma n^2 T^3 l_r \quad (11.1\text{-}3)$$

式中，λ_r 为辐射热导率；l_r 为辐射能的平均自由程。

这种由较高频率的电磁辐射所产生的导热过程称之为光子导热。λ_r 和 l_r 分别表示光子热导率和光子的平均自由程。

光子导热的能量分布和平均自由程都与波长密切相关，通常也可以用表示声子导热的方程式来对光子导热进行定量的分析。

光子导热的大小主要决定于光子的平均自由程。作为无机绝热材料基体材料——陶瓷材料，大多数在可见和近红外波段内都具有较长的光子平均自由程。在 700～1 550℃温区内，由于黑体辐射的辐射光谱的峰值波长约在 2～3 μm 之间，且随着温度升高，峰值波长还将向短波方向移动。因此温度愈高，陶瓷材料光子的平均自由程就愈长，其光子导热

的贡献就越大。

3.2 致密材料的热导率及其变化规律

对于处在不同状态（气态、液态和固态）的各种物质的导热过程，可以用分子导热、电子导热、声子导热和光子导热的机制来描述，并把物质内部导热的主要载体分成四种，即分子、电子、声子和光子。这样，所有物质热导率的通式可表示为

$$\lambda = \frac{1}{3}\sum_i c_{Vi} v_i l_i \tag{11.1-4}$$

式中，c_V 为导热载体的体积热容；v 为导热载体的平均速度；l 为导热载体的平均自由程；下标 i 表示分子、电子、声子和光子等导热载体。

不同导热载体在不同物质的导热过程中所作的贡献远不相同。金属的导热主要靠电子作为载体，声子载体的贡献多数情况下可予忽略，图 11.1-3 为金属热导率的理论曲线；介电体的导热主要靠声子作为载体，电子载体的贡献几乎没有，光子载体的贡献则随温度等许多因素而变化。图 11.1-4 为陶瓷材料（晶体）热导率的理论曲线。曲线的尾段上翘，显示某些对热辐射有透射的陶瓷，光子导热已有明显的影响。

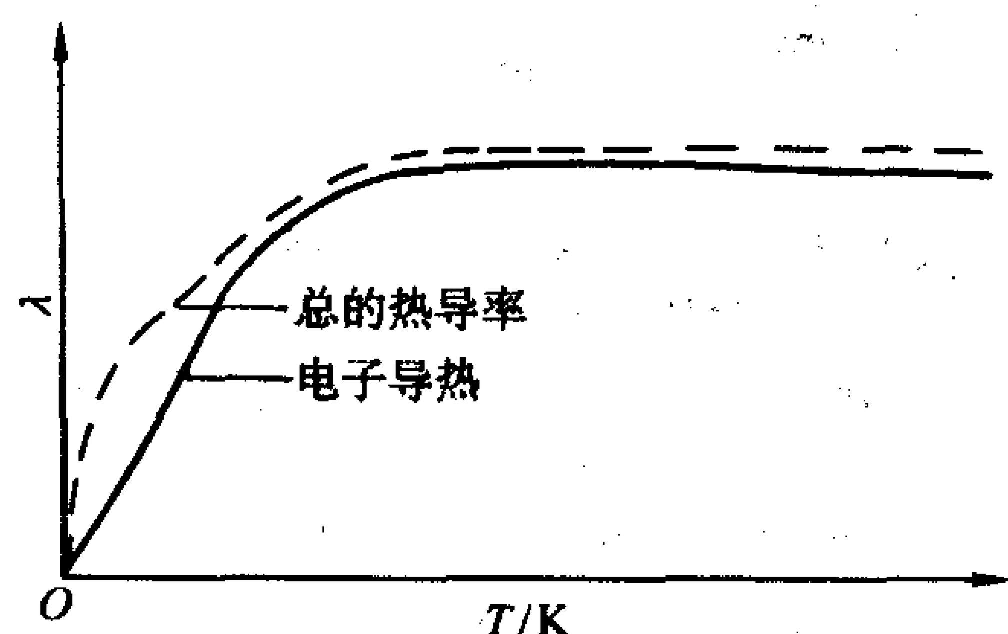


图 11.1-3 金属热导率的理论曲线
虚线为电子导热和声子导热的贡献；实线为电子导热的贡献

由于在德拜温度以下，介电晶体热导率随温度升高而增大，在德拜温度以上，介电晶体热导率随温度升高而减小，那么可以设想在德拜温度附近（图 11.1-4 中的 m 点），热导率达到最大值。

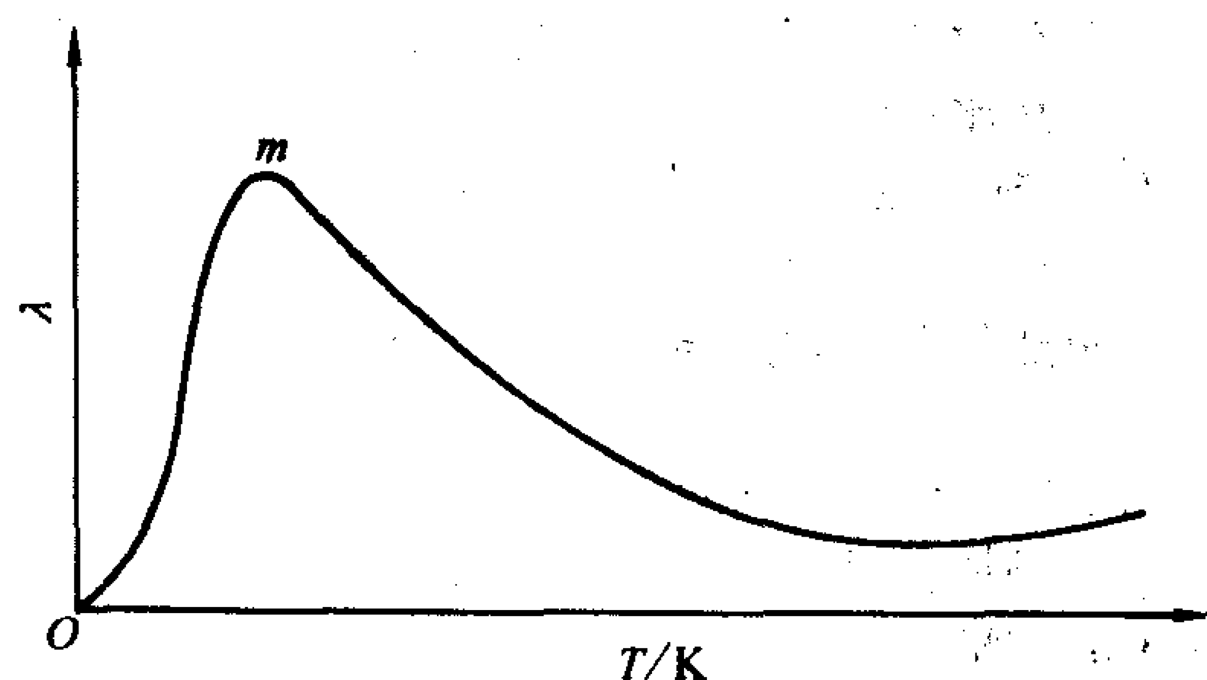


图 11.1-4 陶瓷材料（晶体）热导率的理论曲线

对于热辐射具有较好透射性的材料如玻璃等非晶态材料，其热导率理论曲线示于图 11.1-5 中。其热导率随温度升高而增大，声子导热和光子导热均有贡献，光子导热的贡献随温度升高而迅速增大。

至于半导体材料在较高温下的导热过程，电子载体的贡献将增大。而在某些情况下，电子有时并不是导热载体，却能限制声子平均自由程的大小。

可见，固体物质的微观导热过程非常复杂，它受到许多内在的和外界的因素影响，而且这些因素通常又都是相互制约的。

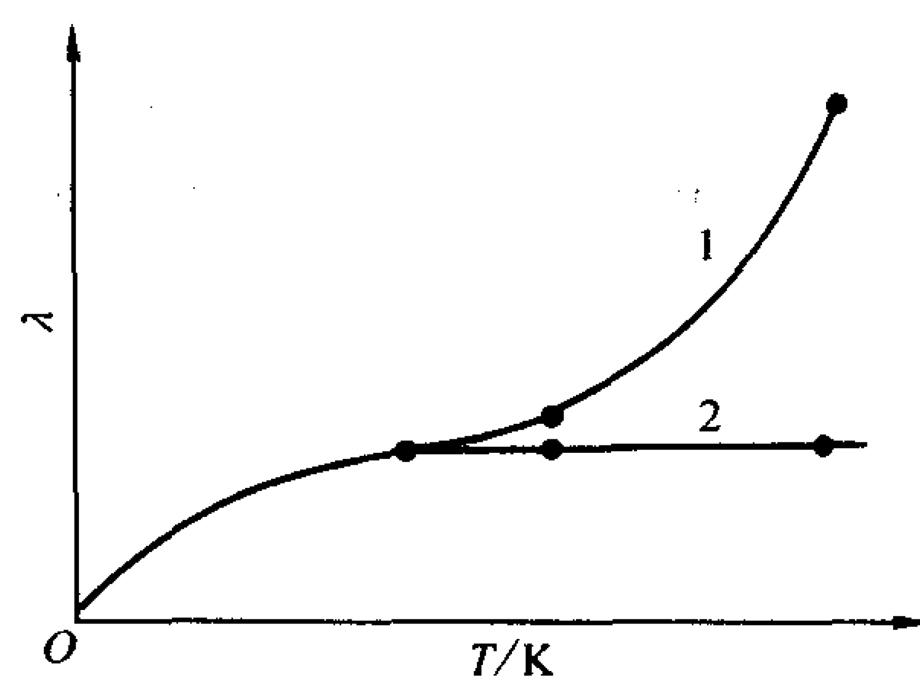


图 11.1-5 玻璃等非晶体材料热导率的理论曲线
1—声子导热和声子导热的贡献；2—声子导热的贡献

在绝热材料中，有些材料往往是晶体和非晶体同时存在的。对于这种材料，热导率随温度变化的规律仍然可以用上面讨论的晶体和非晶体材料热导率变化的规律来进行解释和预测。在一般情况下，这种晶体和非晶体共存的材料的热导率曲线，往往介于晶体和非晶体热导率曲线之间。在这里可能出现三种情况：

① 当材料中所含的晶相比非晶相多，那么室温以上，它的热导率将随温度上升而稍有下降，在高温下它的热导率随着温度升高基本上不变；

② 当材料中所含的非晶相比晶相多，它的热导率通常将随着温度升高而增大；

③ 当材料中所含的晶相和非晶相达到某一个适当的比例时，它的热导率可以在一个相当大的温度范围内基本上保持常数，几乎不随温度的升降发生明显变化。

3.3 绝热材料的传热机制

不同绝热材料尽管显微组织和形态各不相同，但它们的共同特点是都含有较多的气孔或孔隙，部分固相还可能对热辐射具有不同程度的透射性。绝热材料的传热过程十分复杂，影响因素也很多，但是还是可以把它分成三部分，即导热、辐射和对流来进行分析。分析每种传热方式对绝热材料传热贡献的大小，以深入了解绝热材料的传热机制，对于改进或提高其绝热性能，以及对绝热材料研发的优化热设计具有重要的指导意义。

(1) 导热

1) 固相导热　由绝热材料中的纤维、颗粒和其他各种分散物质本身和它们之间点或面的接触所产生的导热；

2) 气相导热　由绝热材料中所含气孔内的气体分子间的碰撞所产生的导热。

(2) 辐射

在绝热材料中，辐射热传递一般可按下列三种方式进行，即：

① 通过绝热材料中的气孔或孔隙；

② 通过绝热材料中对辐射有透射性的纤维或固体颗粒；

③ 纤维或固体颗粒吸收辐射能后的再辐射，或者纤维和固体颗粒的散射。

显然，辐射在绝热材料总的热传递中所占的比重，将随着温度的升高而急剧增大。此外，气孔或孔隙的增多，将使辐射变得更加有效，从而也增大了它在总的热传递中的比重。

(3) 对流

在绝热材料中，气相的对流在总的热传递中所占的比重比较小，而且它对绝热材料体积密度和温度的变化都不太敏感。

绝热材料总的热导率即当量热导率或有效热导率，包括导热、辐射和对流三部分的贡献。在 65℃时，各种传热方式的贡献及其与绝热材料体积密度的变化曲线示于图 11.1-6

中。

由图 11.1-6 可以看出，绝热材料的有效热导率 λ_e 与体积密度密切相关，而且体积密度对导热、辐射和对流影响的规律也各不相同。

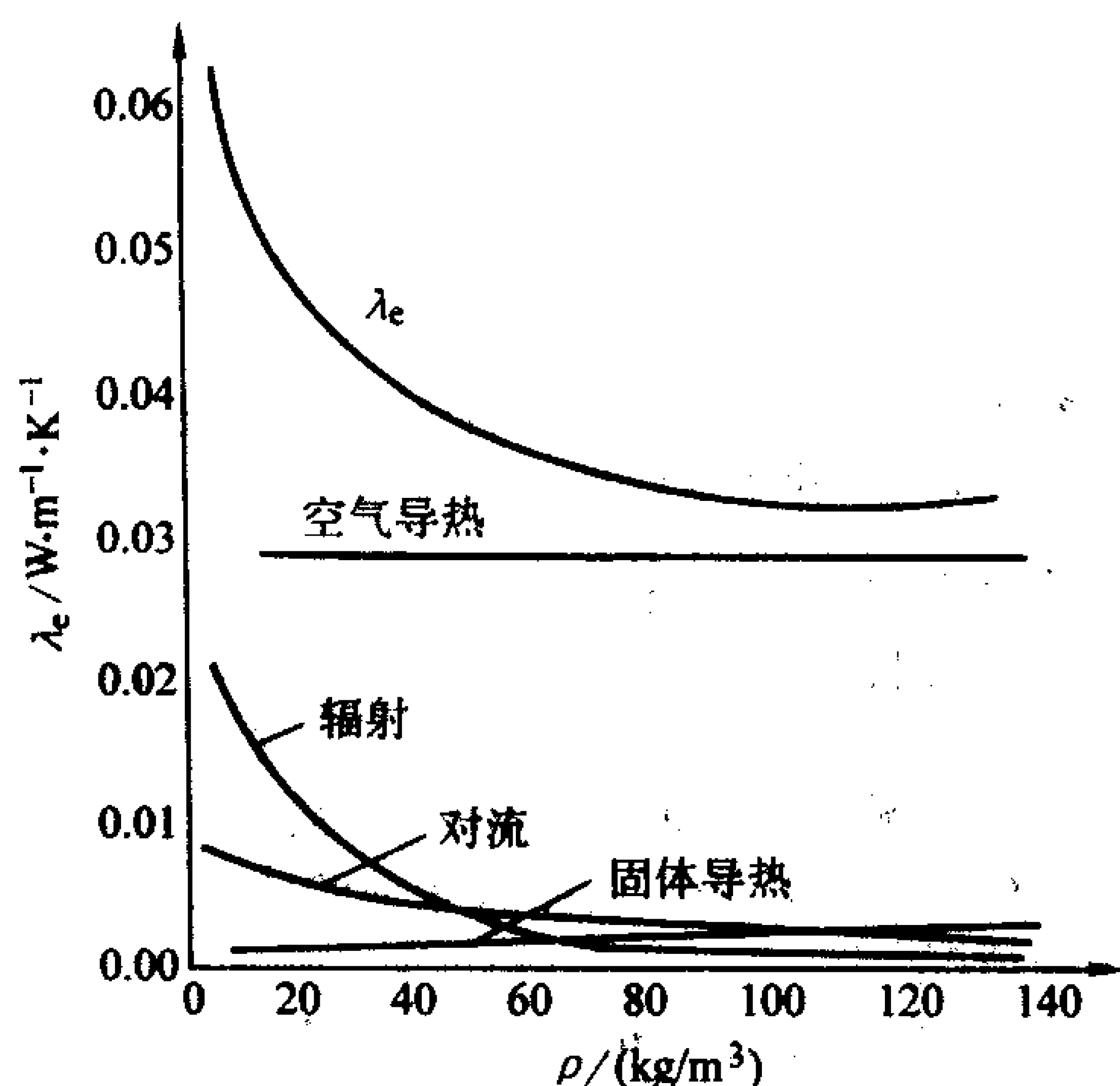


图 11.1-6 典型绝热材料在 65℃时不同体积密度下导热、辐射和对流对 λ_e 的贡献

表 11.1-2 给出了岩棉（北京新型建筑材料厂生产的龙牌岩棉保温板）空气导热、固相导热和辐射热传递在总传热量中所占的百分比。测试在 100 Pa、60～300℃温度范围内进行，试样体积密度分别为 50 kg/m³、85 kg/m³ 和 118 kg/m³。

表 11.1-2 岩棉导热和辐射传热量在总传热量中所占的百分比

传热权重/% ／ 体积密度/kg·m⁻³ ／ 温度/℃	固相导热量/总传热量			辐射导热量/总传热量			空气导热量/总传热量		
	50	85	118	50	85	118	50	85	118
60	0.3	2.6	3.4	3.6	1.7	1.4	72	70	69
100	0.2	2.2	2.9	4.3	2.0	1.6	66	64	64
200	0.1	1.5	2.1	5.2	2.8	2.3	48	53	56
300			1.8			3.6			52

表 11.1-2 的数据表明，在不同温度和体积密度下空气导热始终是岩棉传热的主要方式，所占比例在 48% 以上。体积密度对空气导热比例影响很小，这和图 11.1-6 的数据一致。固相导热和辐射传热所占的比例都很小，它们随体积密度及温度的变化趋势正好相反：体积密度增大，固相热导率增大而辐射传热减小；温度升高，固相导热减小而辐射传热增大。

3.4 绝热材料的导热因子分析

为便于对绝热材料中三种传热方式作进一步的分析，我们可以把导热、辐射和对流三种传热方式对有效热导率的贡献分解成若干导热因子，绝热材料有效热导率 λ_e 可由下列导热因子组成

$$\lambda_e = f\{\lambda_S(\lambda_{SC},\lambda_{SF},\lambda_{SM}),\lambda_R(\lambda_{RG},\lambda_{RS}),\lambda_G,\lambda_C\} \tag{11.1-5}$$

式中，λ_S 为固相导热因子，包括非金属晶态相导热因子 λ_{SC}，玻璃相导热因子 λ_{SF}，金属相导热因子 λ_{SM}；λ_R 为辐射导热因子，包括气相（气孔内）辐射导热因子 λ_{RG}，固相辐射导热因子 λ_{RS}；λ_G 为气相热导导热因子；λ_C 为气相对流导热因子。

根据导热的微观理论，上述诸导热因子都是通过不同的导热载体实现传递的。λ_{SC} 和 λ_{SF} 的载体为声子，λ_{SM} 的载体为电子，λ_G 和 λ_C 的载体为分子，λ_{RG} 和 λ_{RS} 的载体为光子。各种载体通过自身的运动和碰撞实现热量的传递，并按不同权重对绝热材料有效热导率 λ_e 做出贡献。对同一种绝热材料而言，体积密度和温度的变化都会影响各导热因子对 λ_e 的贡献权重。图 11.1-7 表示典型绝热材料在不同温度和体积密度下各种导热因子对 λ_e 的贡献变化。

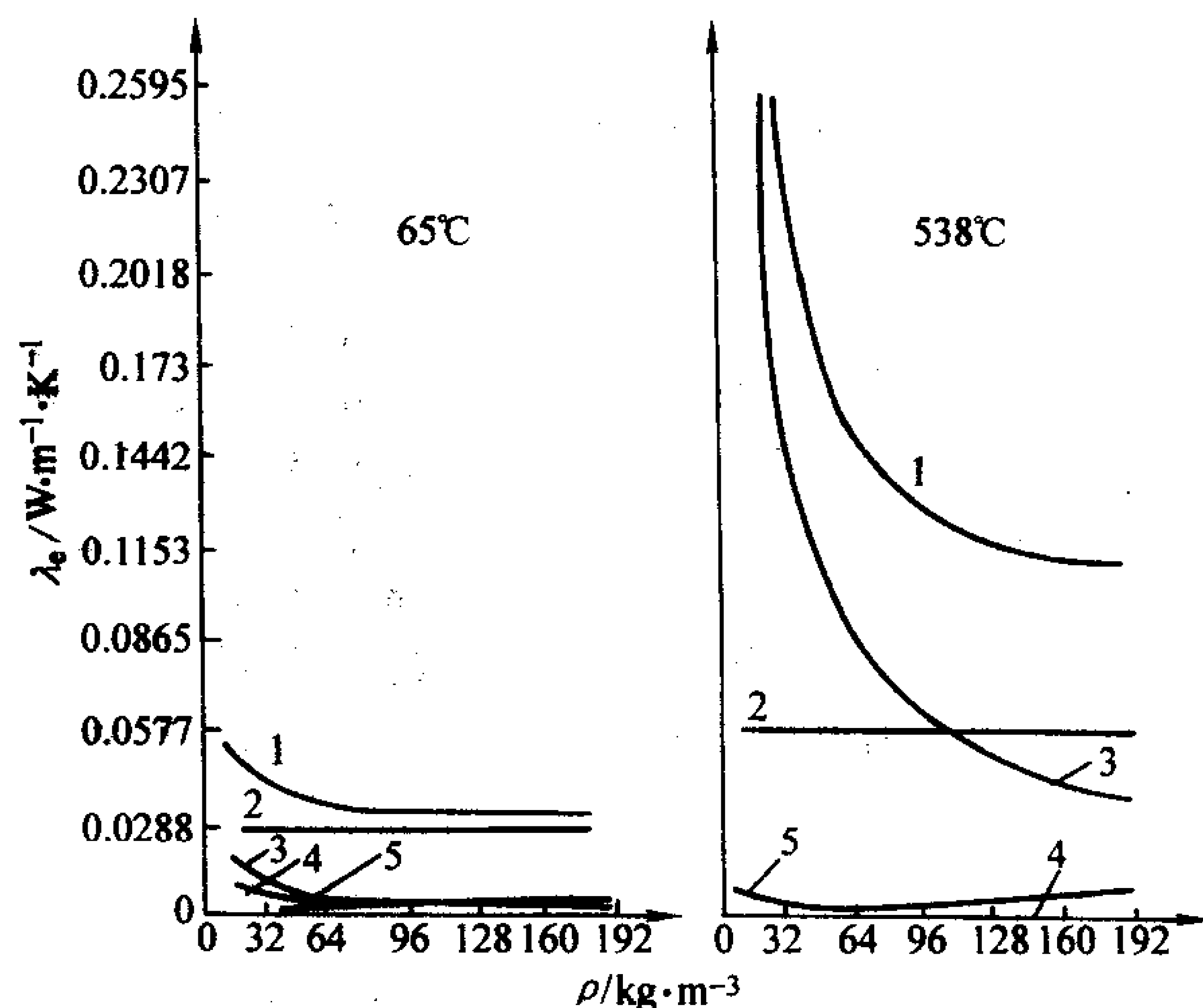


图 11.1-7 典型绝热材料在 65℃和 538℃时不同体积密度下各种导热因子对 λ_e 的贡献

1—绝热材料有效热导率 λ_e；2—绝热材料气相导热因子的贡献；3—绝热材料中的辐射导热因子贡献；4—绝热材料对流导热因子贡献；5—绝热材料中的固相导热因子贡献

由图 11.1-7 的曲线可以看出：

① 当温度从 65℃上升到 538℃时，λ_G（气相为空气）大约从 0.028 8 W/（m·K）增大到 0.057 7 W/（m·K）。这是因为空气导热与绝对温度的平方根成近似正比关系。当绝热材料体积密度从 16 kg/m³ 增大到 192 kg/m³ 时，气体导热基本上保持一常数，与体积密度无关。

② 当温度从 65℃升到 538℃时，辐射导热因子 λ_R 的贡献大大增加，特别在体积密度小于 96 kg/m³ 时，辐射的贡献在绝热材料有效热导率中所占的比重最大，而且随着体积密度的减小，其比重越来越大。

③ 绝热材料温度的变化对固相导热因子 λ_S 和对流导热因子 λ_C 影响比较小。在图 11.1-7 所示的体积密度和温度范围内，这两部分在有效热导率中所占的比重都很小，在高温下更是如此。

通过上述的绝热材料热传递模型和机制的讨论，表明在研制新型绝热材料时主要考虑的因素是气相导热因子和辐射导热因子的贡献。

4 影响绝热材料绝热性能的物理和化学因素

绝热材料的绝热性能主要取决于它的有效热导率 λ_e，λ_e 则是由各个导热因子决定的。从上节对绝热材料各导热因子的分析中，可以发现凡是对任何一个导热因子有影响的物理和化学因素，最终都将影响材料的 λ_e 值。十分明显，这样的物理和化学因素当然很多，包括材料的化学组分及其所处的状态、晶体结构和显微组织，以及温度、体积密度、含湿率、气孔率、气孔尺度和气孔形态等。问题的复杂性还在于有些因素几乎对各个导热因子都有程度不同的有时甚至是方向相反的影响，因此在这里有一个权衡利弊和最佳值的选择问题。下面将对影响绝热材料绝热性能的主要物理和化

学因素分别进行阐述。

4.1 温度对热导率的影响

温度对绝热材料有效热导率 λ_e 有着明显的影响。绝热材料含有大量气孔，温度的升高，导致气体分子热运动加速，空气导热与绝对温度的平方根近似成正比，辐射导热与绝对温度的三次方成正比，再考虑到固相导热与温度的关系，因此，一般绝热材料的 λ_e 随温度升高而增大，通常呈近似的线性关系（见图 11.1-8）

$$\lambda_{en} = \lambda_{e0} + bT_n \tag{11.1-6}$$

式中，λ_{en} 为温度为 T_n 时绝热材料的有效热导率；λ_{e0} 为温度为 0℃时绝热材料的有效热导率；b 为升高 1℃绝热材料有效热导率增值（由实验确定的常数）；T_n 为绝热材料的平均温度。

我们曾用自行研制的小平板稳态绝对法热导仪，对三种绝热材料的有效热导率 λ_e 进行测定，实验曲线示于图 11.1-8 中。

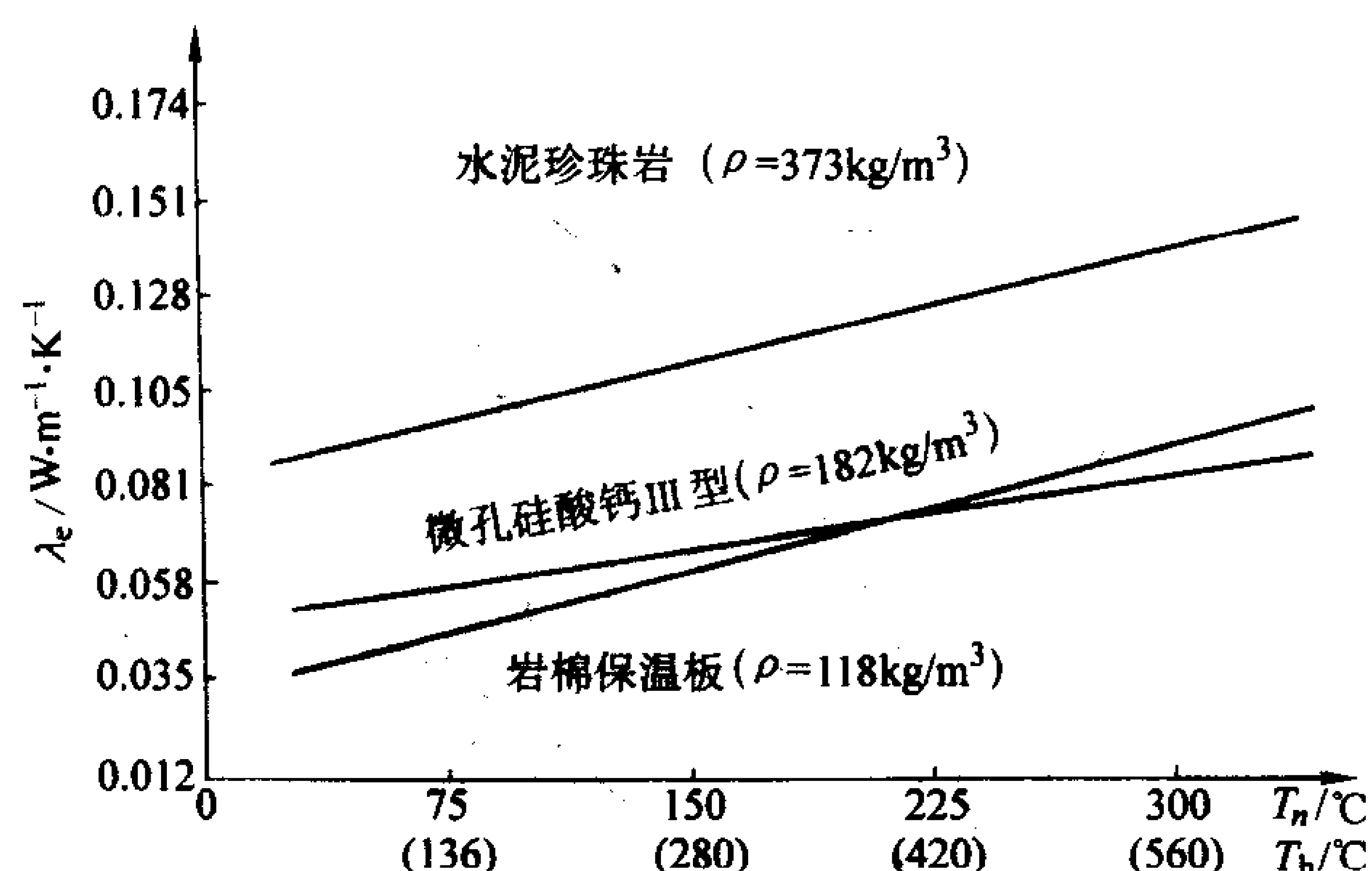


图 11.1-8 三种绝热材料的有效导热系数曲线
T_n 为试样平均温度；T_h 为试样热面温度

应该注意，方程（11.1-6）通常只适用于 0~550℃温度范围内。由于辐射导热与绝对温度的三次方成正比，大约从 550℃起，λ_e 随温度变化的曲线将逐渐呈现出非线性关系，曲线斜率逐渐增大。

经对图 11.1-8 中三种绝热材料 X 射线衍射分析，岩棉保温板固相全部为非晶态相，水泥珍珠岩的固相内含有晶态相和部分非晶态相，微孔硅酸钙固相内所含晶态相则要比水泥珍珠岩更多些。根据固体物质导热机制，非晶态相的固相导热 λ_S 低于晶态相。因此，单从固相导热而言，三种绝热材料的 λ_S 的顺序为：岩棉小于水泥珍珠岩，后者又小于微孔硅酸钙。气孔导热的三个导热因子 λ_G、λ_C 和 λ_{RG}［见方程（11.1-5）］则取决于绝热材料的气孔率和气孔尺度。由于水泥珍珠岩气孔率明显小于岩棉和微孔硅酸钙，而气孔尺度又明显大于后两种材料，因此，水泥珍珠岩的 λ_G、λ_C 和 λ_{RG} 最大，尽管它的 λ_S 较小，但从图 11.1-8 中可以发现，其 λ_e 仍然大于另两种绝热材料。

经扫描电镜测定，密度为 118 kg/m³ 的岩棉的气孔平均直径小于 5 μm，而密度为 182 kg/m³ 的微孔硅酸钙的气孔平均直径为 1 μm。这表明后者对气孔辐射导热的抑制作用大于前者，即具有更小的 λ_{RG}。由于 $\lambda_{RG} \propto T^3$，随着温度升高，λ_{RG} 的权重明显增大。正如图 11.1-8 所示，当温度从 210℃左右起，微孔硅酸钙的 λ_e 就开始低于岩棉材料。

4.2 体积密度对热导率的影响

体积密度即容重 ρ，是影响绝热材料有效热导率 λ_e 的一个重要和复杂的因素。在不同温度下，不同体积密度对各个导热因子的贡献和对 λ_e 的影响示于前图 11.1-6 和图 11.1-7。图 11.1-6 显示，在接近室温时，当 ρ 值小于 140 kg/m³，随着 ρ 值的增大或气孔率的减小，ρ 对气相导热影响很小，辐射导热和对流导热则略有下降趋势，但固相导热有所加强。当然，绝热材料的有效热导率 λ_e 是由各种导热因子综合影响决定的，在最佳体积密度以上，λ_e 随着 ρ 值的增大而逐步增大，图 11.1-9 为典型绝热材料的 λ_e 在不同温度下随 ρ 值变化的曲线。

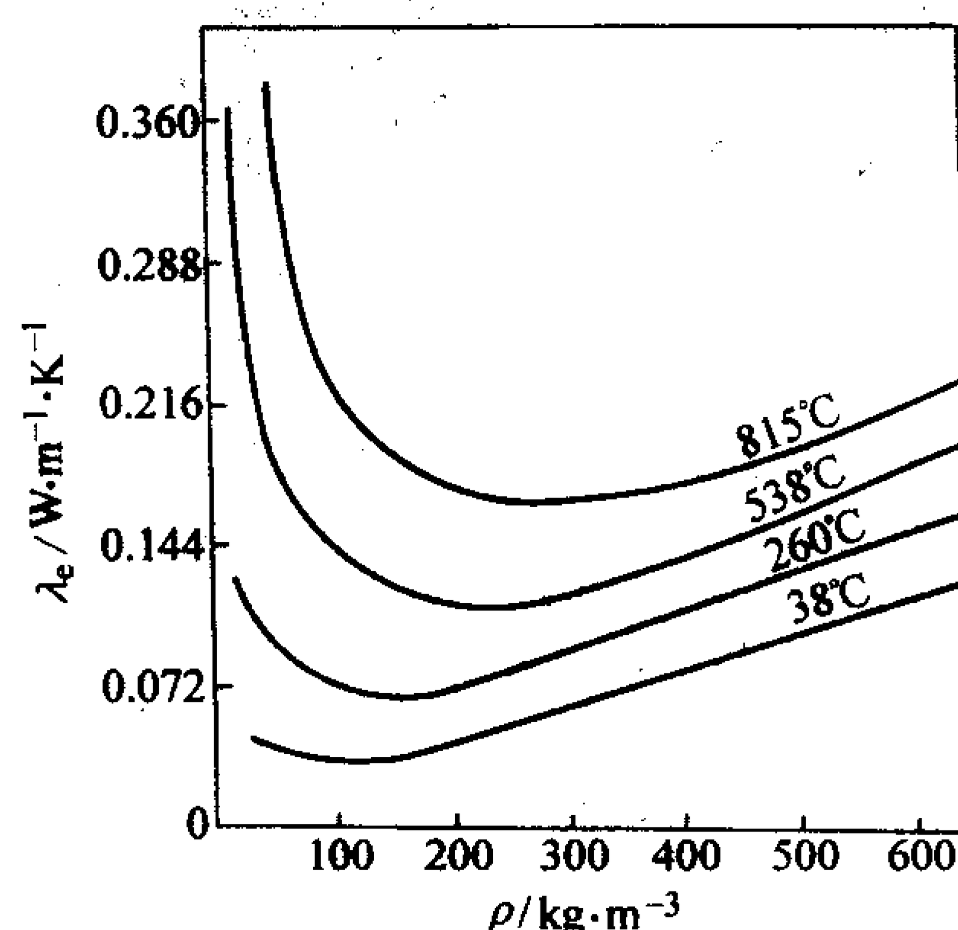


图 11.1-9 典型绝热材料的 λ_e 在不同温度下随体积密度 ρ 变化的曲线

由图 11.1-9 可发现如下几个规律：

① 绝热材料在每个温度下在某一个体积密度范围都将出现一个有效热导率最小值，该体积密度范围通常称之为最佳体积密度。在研制和使用绝热材料时，要获得最好的绝热效果，必须寻找和确定相应的最佳体积密度。这通常可以根据绝热材料的热传递模型和机制进行大体的预测，再通过少量的实验进行论证和测定。

② 随着温度的升高，绝热材料的最佳体积密度也相应增大。主要是辐射的贡献随着温度的升高成三次方增大，要减小辐射的贡献势必要增大体积密度。

③ 绝热材料在高温下对应于最佳体积密度的最小热导率，要比低温下对应于最佳体积密度的最小热导率大。这主要是气相导热和辐射的贡献随着温度的升高而增大的缘故。

作为绝热材料有效热导率与体积密度关系的一个实例，我们曾用小平板稳态绝对法热导仪测定了高硅氧玻璃纤维毡绝热材料有效热导率与体积密度的关系，其最佳体积密度范围为 98~117.5 kg/m³，所得实验结果示于图 11.1-10 中。图 11.1-11 是我们拍摄的高硅氧玻璃纤维毡绝热材料中的纤维排列取向和尺度的电子显微镜照片。

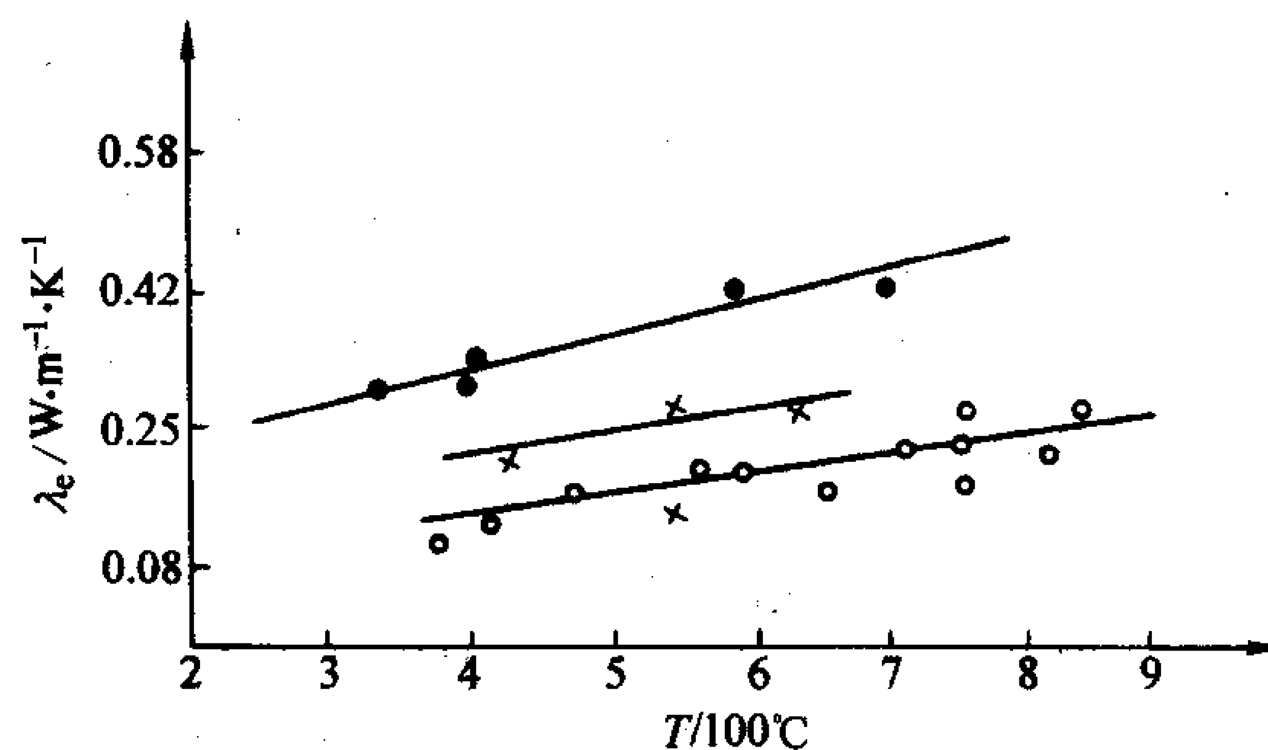


图 11.1-10 高硅氧玻璃纤维毡绝热材料有效热导率与体积密度的关系
● 体积密度 = 84.5 kg/m³；× 体积密度 = 90 kg/m³；
○ 体积密度 = 98~117.5 kg/m³

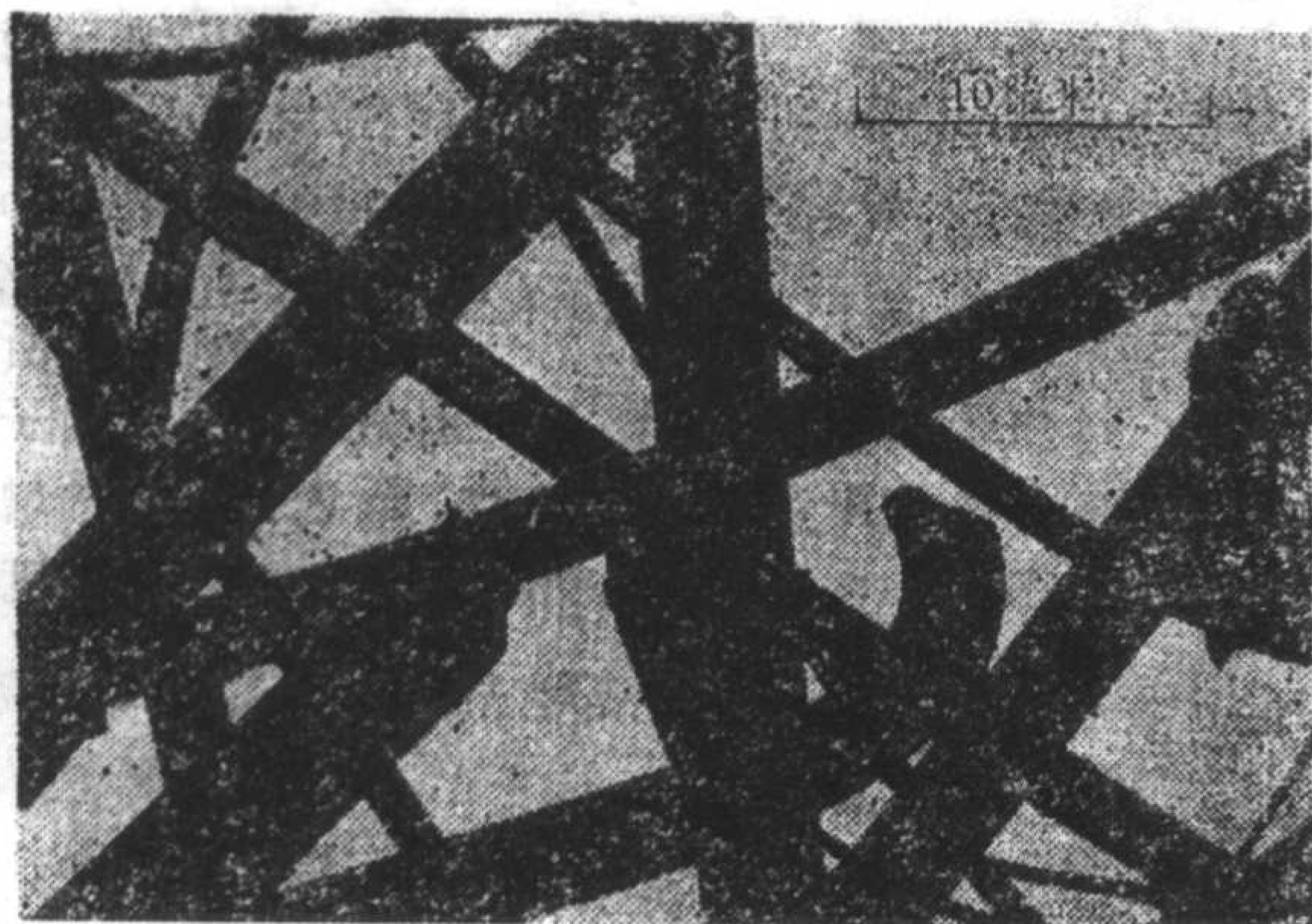


图 11.1-11　高硅氧玻璃纤维毡绝热材料纤维的电子显微镜照片（×2 000）

表 11.1-3 列出了矿棉和玻璃棉在（30±5）℃时不同体积密度下的有效热导率。表 11.1-3 中的两种绝热材料的有效导热系数随体积密度的变化规律相似。在温度为（30±5）℃时，它们的最佳体积密度范围约为 70～100 kg/m³。

表 11.1-3　矿棉和玻璃棉在（30±5）℃时不同体积密度下的有效热导率

矿棉			玻璃棉		
材料特征	体积密度 ρ/kg·m^{-3}	有效热导率 λ_e/W·m^{-1}·K^{-1}	材料特征	体积密度 ρ/kg·m^{-3}	有效热导率 λ_e/W·m^{-1}·K^{-1}
纤维直径 3.1 μm	70	0.034	纤维直径 5.0 μm	70	0.033
	100	0.033		100	0.032
	140	0.035		140	0.037
	175	0.040		175	0.039
	250	0.048		250	0.044
	325	0.051		325	0.047

在大量试验的基础上，经过回归分析已得到一些国产绝热材料体积密度与有效热导率的经验公式。

对于各种轻骨料混凝土（包括陶粒混凝土、大颗粒珍珠岩混凝土、浮石混凝土等），其有效热导率可按下式计算

$$\lambda_e = 0.084\,1\rho^{1.28\rho} \tag{11.1-7}$$

式中，λ_e 为常温下干材料的有效热导率（W·m^{-1}·K^{-1}）；ρ 为常温下干材料的体积密度（kg/m³）。

对于加气混凝土，有效热导率可按下式计算

$$\lambda_e = 0.032\,2 + 0.158\rho \tag{11.1-8}$$

对于水泥珍珠岩制品，有效热导率可按下式计算

$$\lambda_e = 0.037\,5\rho^{2.188\rho} \tag{11.1-9}$$

以上三个公式的有效热导率计算值与实测值十分接近。

对于一般含有气孔的陶瓷材料和绝热材料，如果其发射率 ε 比较小，或者 ε 虽然比较大，但所处的温度比较低（500℃以下），那么这些含气孔的材料的有效热导率也可以用以下经验方程进行近似计算

$$\lambda_e = \lambda_S(1-P) \tag{11.1-10}$$

式中，λ_S 为材料中的固相热导率；P 为材料的气孔率。

气孔率即孔隙度，表示材料体积被孔隙占有的程度，是体积密度的一种直接反映，气孔率愈大，体积密度则愈小。气孔率 P 由下式给出

$$P = (\rho_0 - \rho)/\rho_0 \times 100\% \tag{11.1-11}$$

式中，ρ_0 为材料的密度；ρ 为体积密度（容重）。

气孔率有三种表示方法：总气孔率、开口显气孔率和闭口气孔率。气孔率不仅影响绝热材料的有效热导率，而且对其强度、吸水性和抗冻性等均有很大影响。

4.3　气孔尺度、形态和分布对热导率的影响

气孔对绝热材料绝热性能的影响，不仅体现在气孔率的大小，而且还与气孔的尺度、形态和分布有密切的关系。

4.3.1　气孔尺度的影响

气孔能引起声子的散射，气孔内气体的热导率都很小，因此，气孔总是降低材料的导热性能。

气孔作为绝热材料中的第二相——气相，显然在绝热材料的有效热导率中占有很大的权重，因此有必要先对气孔本身的三种传热方式进行简要的分析，结果示于图 11.1-12 中。所选定的气孔尺度范围为 0.005～0.5 cm，因此气孔中对流对有效热导率的贡献可予忽略。所选定的温度范围为室温到 2 000℃。为简化，他们又假定气孔表面的发射率均等于 0.5，气孔内为一个标准大气压。为进行比较，图中还列出了 ZrO_2 陶瓷的热导率曲线。

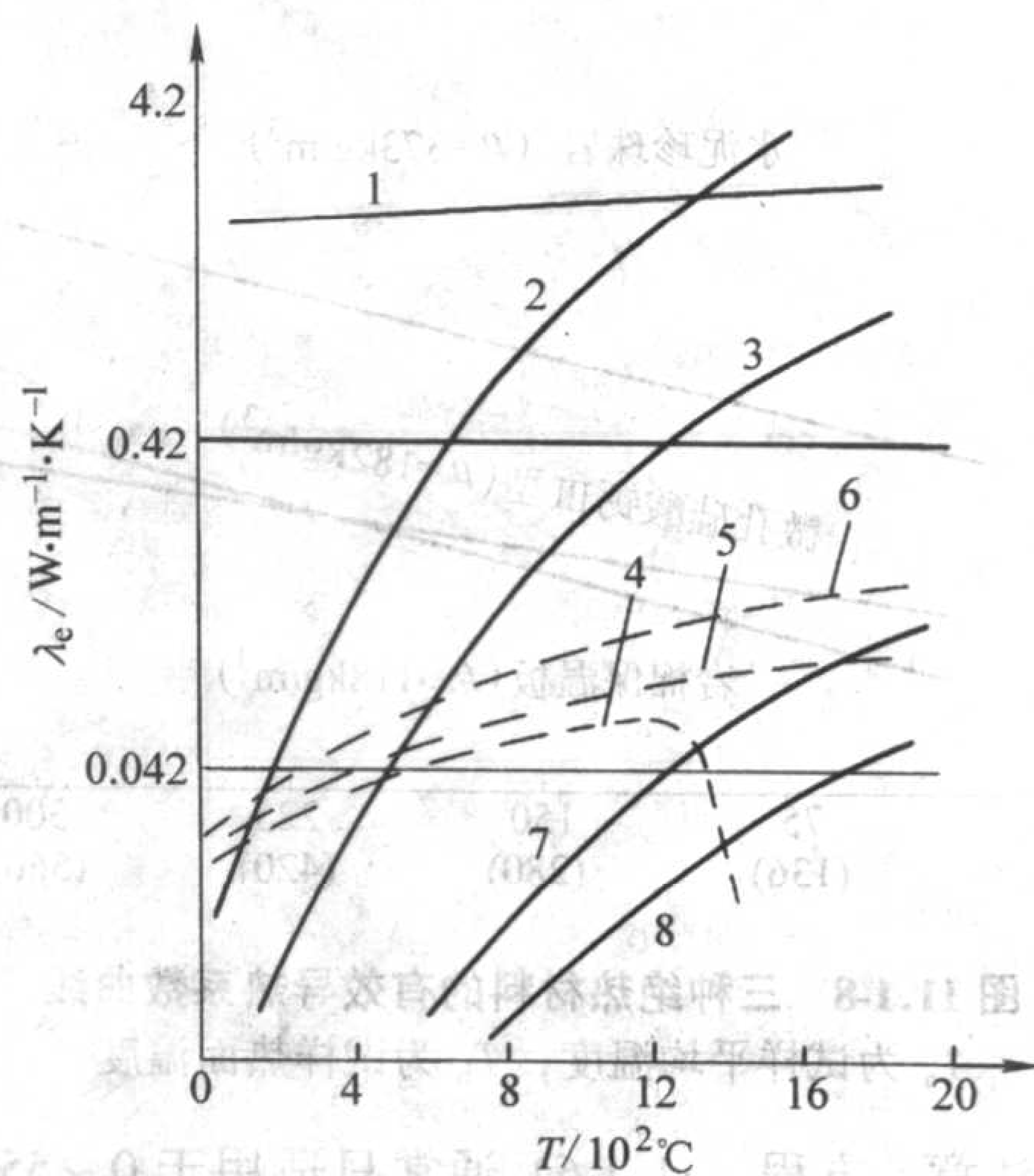


图 11.1-12　气孔尺度和温度对气体导热和辐射导热的影响

1—ZrO_2；2—辐射导热，d_p=0.5 cm；3—辐射导热，d_p=0.1 cm；4—气体导热，d_p=0.005 cm；5—气体导热，d_p=0.01 cm；6—气体导热，d_p>0.1 cm；7—辐射导热，d_p=0.01 cm；8—辐射导热，d_p=0.005 cm

当气孔尺度较小时，气孔中的对流导热很小，几乎可以忽略不计。在室温条件下，气孔的辐射导热也很小，这时材料中气孔的传热主要由气体导热决定。随着温度升高，气孔中的气体导热和对流导热也相应地逐渐增大，而辐射导热则明显增大。因此，在温度较高和气孔尺度较小的条件下，可以近似地把气孔的辐射导热代表气孔总的导热。

图 11.1-12 的结果表明：

① 气孔中气体的热导率一般都是随着温度的升高而增大。当气孔的尺度为 0.1～0.01 cm 时，热导率从室温下的 0.015 W/（m·K）增加到 1 800℃下的 0.167 W/（m·K）。在同样温度下，气孔尺度越小，热导率越低，当气孔尺度小到 0.005 cm 时，从 1 200℃开始，其热导率反而随着温度升高而急剧下降。这时由于随着气孔尺度的不断减小，气体分子运动的平均自由程逐渐接近于甚至大于气孔的尺度，从而导致热导率的降低；其次还由于随着温度的升高，气体分子运动的平均自由程也随着增大，以致当气孔尺度足够小而温度又相当高时，就会出现上面讲的 0.005 cm 气孔在 1 200℃以上热导率急剧下降的现象。

② 气孔的辐射导热受温度和气孔尺度的影响较之气体

导热更为明显。同样温度下，气孔越大，有效热导率越大；同样尺度的气孔，温度越高，其有效热导率也越大，例如，0.5 cm 的气孔在 1 300℃时的有效热导率已与 ZrO_2 的相等。

③ 在气孔总的导热中，气体导热和辐射导热所占的权重主要决定于温度，但也与气孔尺度有关。对于 0.1 cm 的气孔，550℃左右或以下气体导热大于辐射导热，550℃左右或以上则相反；对于 0.01 cm 的气孔，1 650℃左右或以下气体导热大于辐射导热，1 650℃左右或以上则相反。

4.3.2 气孔表面的热发射率的影响

材料的热发射率 ε 即气孔表面的 ε，通过对气孔或气相的有效热导率的影响，最终影响材料的有效热导率。这种影响不仅与温度有关，还与气孔的尺度有关。

图 11.1-13 反映了气孔表面热发射率对有效热导率的影响。当 ZrO_2 的气孔直径为 0.25 cm，气孔表面热发射率 $\varepsilon=0.9$ 时，在 1 400℃左右或以上，气孔即气相的有效热导率将大于 ZrO_2 固相的有效热导率，而且不同的 ε 值对有效热导率影响很大，在高温下更是如此。但是当气孔直径等于 0.01 cm 时，气孔表面的 ε 对有效热导率的影响已小到可予忽略。

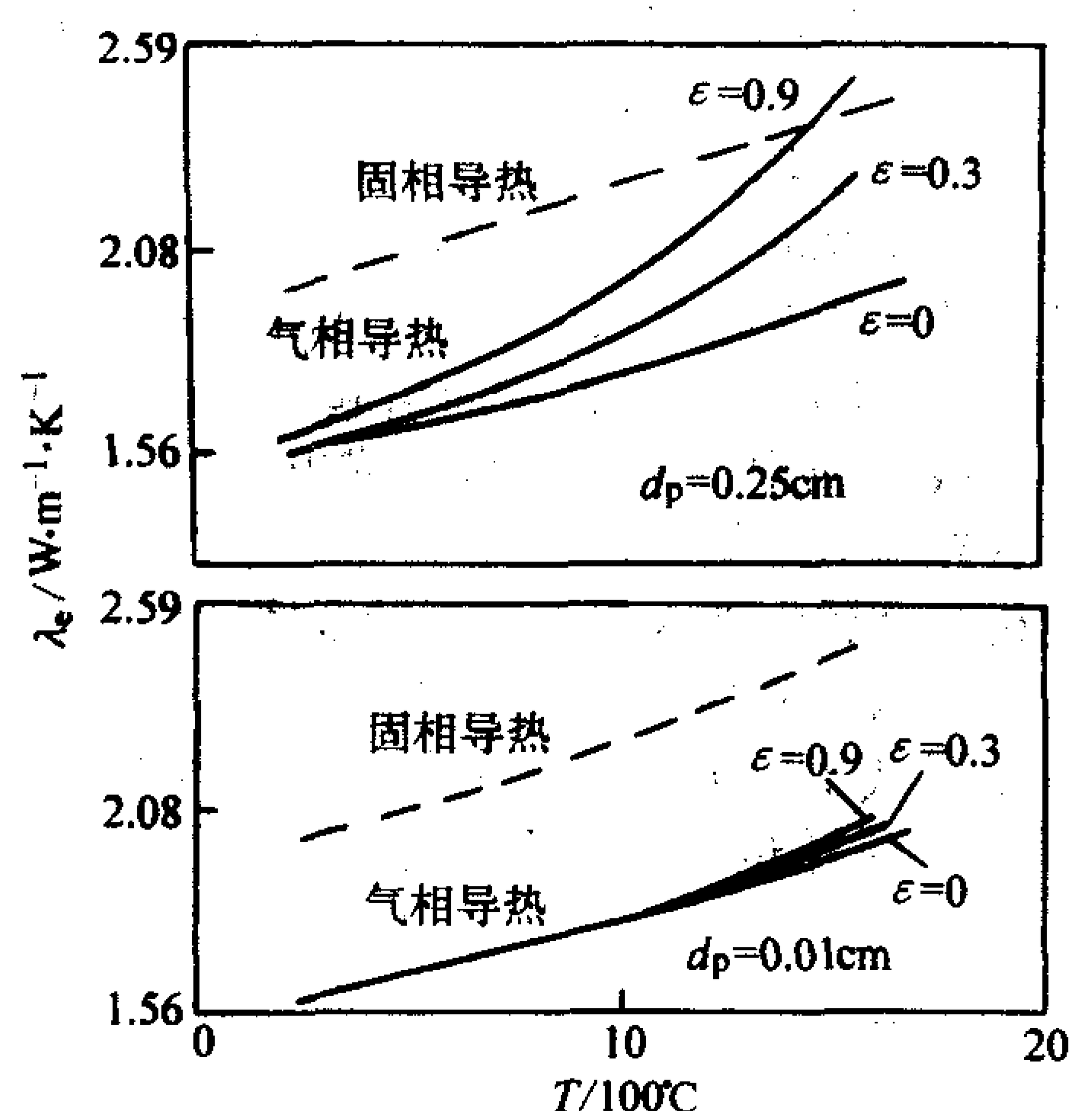


图 11.1-13 ZrO_2 气孔表面热发射率 ε 对有效热导率的影响

4.3.3 气孔的分布和形态的影响

关于气孔的分布对绝热材料有效热导率的影响，Speil[4] 曾对两种典型的显微组织进行了定量分析。

当气孔或孔隙分布与固相基本平行时，绝热材料由导热过程产生的热导率 $\lambda_{e//}$ 为

$$\lambda_{e//}=F\lambda_S+(1-F)\lambda_G \tag{11.1-12}$$

式中，F 为固相的体积分数；λ_S 为固相的热导率；λ_G 为气相的热导率。

当气孔或孔隙与固相相间时，绝热材料由导热过程产生的导热系数 $\lambda_{e\perp}$ 为

$$\lambda_{e\perp}=\frac{1}{\dfrac{(1-F)}{\lambda_G}+\dfrac{F}{\lambda_S}} \tag{11.1-13}$$

由于绝热材料的显微结构要比以上两种情况更为复杂，故上述热导率的数学表达式也不完全适用。但是，对于轻质的纤维型或颗粒型绝热材料的热导率，一般可近似地用式（11.1-13）表示。

当固相的体积分数 F 很小，且 λ_G 远小于 λ_s 时，（11.1-13）可简化为

$$\lambda_{e\perp}=\frac{\lambda_G}{1-F} \tag{11.1-14}$$

绝热材料的有效热导率 λ_e，除了考虑导热过程的贡献外，还必须考虑辐射和对流的贡献，即 λ_R 和 λ_C，再加上一个校正因子 λ_W，故 λ_e 可写成如下形式

$$\lambda_e=\frac{\lambda_G+\lambda_R+\lambda_C}{1-F}+\lambda_W \tag{11.1-15}$$

一般绝热材料通常含有 80% 甚至更多的气相，可以看作是大气压下的自由气体。纤维或颗粒间的孔隙尺度远大于气体分子平均自由程，绝热材料内气体的热导率可由下式给出

$$\lambda_G=\lambda_a\frac{d_p}{d_p+L_a} \tag{11.1-16}$$

式中，λ_G 为绝热材料中气体的热导率；λ_a 为自由气体的热导率；d_p 为绝热材料孔隙尺度的平均值；L_a 为自由气体分子的平均自由程。

绝热材料有效热导率中的辐射部分 λ_R，也可根据动力学理论求出。当孔隙尺度小于绝热材料总的厚度，每个孔隙的温差远小于绝热材料总的温差时，λ_R 可由下式求出

$$\lambda_R=CT^3d_p\left(\frac{1}{\varphi^2}\right) \tag{11.1-17}$$

式中，C 为常数；φ 为由单层纤维、颗粒散射、吸收入射能量的部分。

φ 是由散射和吸收能量决定的复杂函数，它与相应能量的波长密切相关。

气孔的形态主要是指气孔的连通性和形状。绝热材料的气孔有的几乎完全是闭气孔，如聚氨酯发泡材料和泡沫橡塑材料等；有的则是开口气孔即连通气孔，如矿棉、玻璃棉材料等；有的则两种气孔兼而有之，如硅酸钙绝热材料等。当材料的气孔率、气孔尺度确定后，含有闭气孔的绝热材料的 λ_e 要小得多。因此在研发绝热材料时，必须加以注意。

气孔形状对热导率也有着明显的影响。绝热材料气孔本身的热导率可以由下式表示

$$\lambda=4Gd\varepsilon\sigma T^3 \tag{11.1-18}$$

式中，d 为气孔或孔隙在热流方向的最大尺度；σ 为斯蒂芬-玻尔兹曼常数；ε 为气孔表面的热发射率；G 为气孔形状因子。

对于圆球形气孔，$G=2/3$；对于气孔轴与热流方向相垂直的圆柱形气孔，$G=\pi/4$；对于气孔轴与热流方向相平行的圆柱形气孔和片状气孔，$G=1$。

4.4 气压对热导率的影响

绝热材料由于含有大量气孔，气压对其气相导热、对流导热，最终对有效热导率的影响不言而喻，而且这种影响随着绝热材料的体积密度和温度的变化而明显不同。

图 11.1-14 为不同体积密度条件下，纤维型绝热材料的有效热导率 λ_e 与气压的关系。

由图 11.1-14 可以看出，在低气压条件下，由于气体导热和对流的贡献小到可予忽略，绝热材料的有效热导率近似等于固体导热和辐射导热之和，即降到最小值。当体积密度从 8 kg/m³ 增大到 24 kg/m³ 和 73.6 kg/m³ 时，绝热材料孔隙或气孔尺度的平均值 d_p 则从 460 μm 相应减小到 170 μm 和 55 μm。由式（5.1-17）可知，d_p 的减小导致热导率中热辐射贡献的减小，也降低了热导率。当体积密度稍大于 73.6 kg/m³ 并处于真空条件下时，绝热材料的有效热导率甚至可小于 0.014 W/（m·K）。d_p 值从 460 μm 降到 55 μm 时，仍然比自由空气分子的平均自由程要大得多。这就进一步证明：在绝热材料达到最佳体积密度之前，随着体积密度的增大，有效热导率将逐步减小。

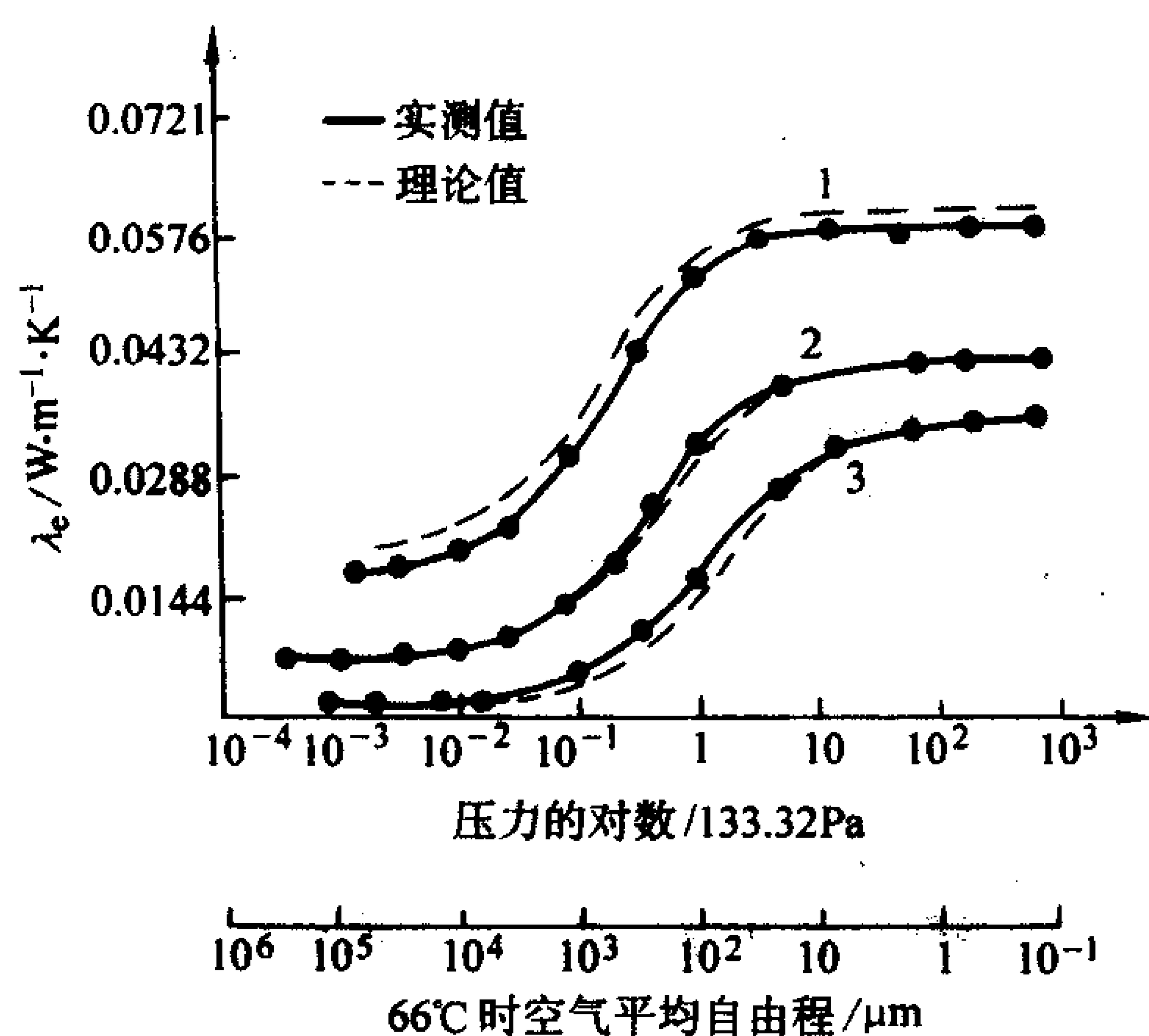


图 11.1-14 三种体积密度下纤维型绝热材料有效热导率与气压的关系

1—$\rho=8\ kg/m^3$，$d_p=460\ \mu m$；2—$\rho=24\ kg/m^3$，$d_p=170\ \mu m$；3—$\rho=73.6\ kg/m^3$，$d_p=55\ \mu m$

4.5 晶体结构对热导率的影响

绝热材料中固相的晶体结构对固相导热 λ_S 的数值及其随温度变化的趋势都有明显的影响。这种影响通常表现在三个方面。

4.5.1 晶态与非晶态（玻璃态）的影响

由于玻璃态物质的结构是近程有序、远程无序，其"晶粒"尺寸与晶格间距大小相近，它的声子平均自由程在各个温度下均接近为一常数——晶格间距尺寸，即声子平均自由程始终处于低限值。因此其热导率在各个温度下都要比结晶态时的低。以石英为例，其结晶态与玻璃态的热导率曲线示于图 11.1-15 中。

图 11.1-15 显示，在 100 K 以下，石英晶体的热导率要比石英玻璃高 2 个数量级以上，两者随温度变化的趋势也截然不同。如果绝热材料的固相中既有晶态又有玻璃态，则其固相热导率的数值则介于晶态和玻璃态的热导率之间，其随温度变化的趋势，则随所含晶态相与玻璃相的质量分数决定。因此，在研发绝热材料时，应使所含固相尽可能多以玻璃相的形态存在。另外，对于固相是玻璃态的绝热材料，要特别注意把使用温度控制在固相玻璃态的析晶温度以下，否则析晶不仅导致热导率明显上升，而且会使材料的机械强度出现灾难性降低，直至产生析晶粉化。

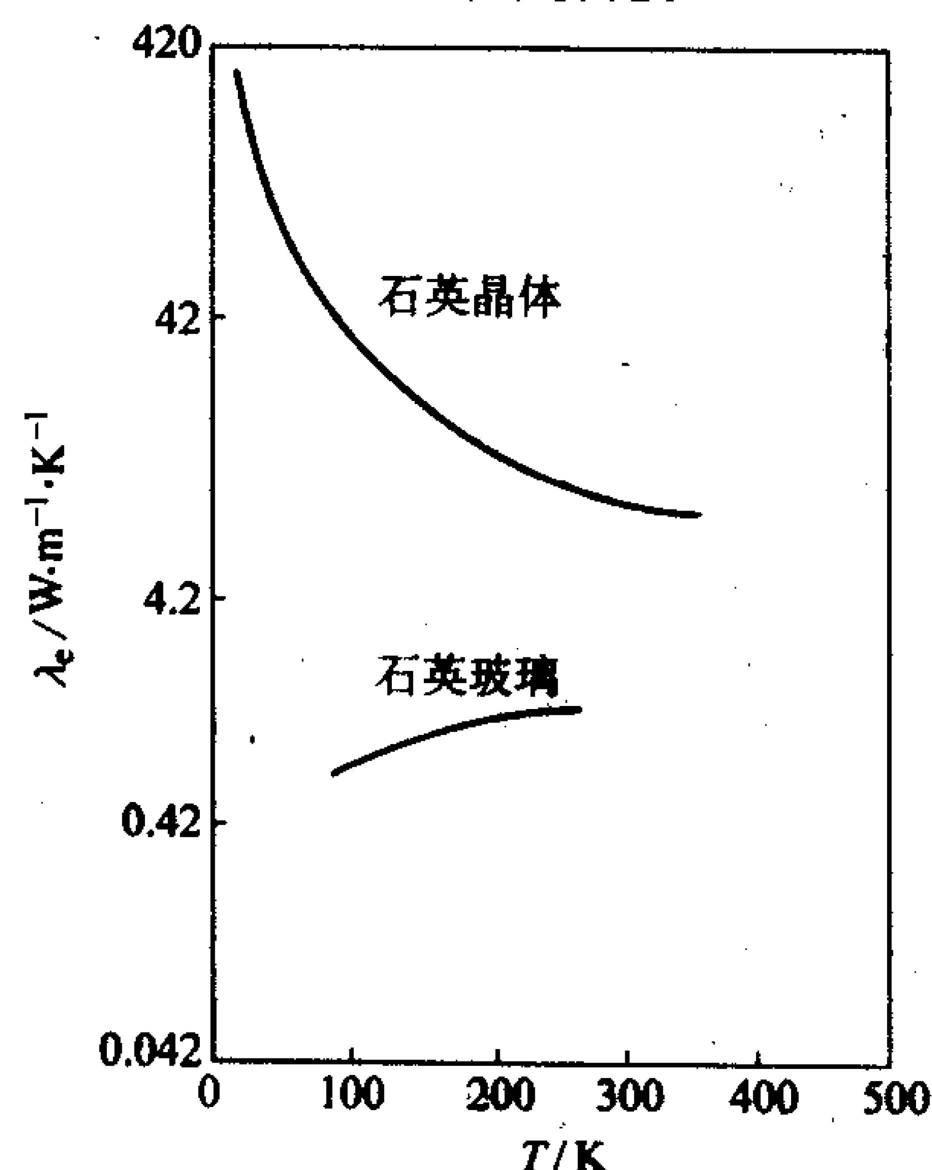


图 11.1-15 石英晶体和石英玻璃的热导率曲线

4.5.2 晶体结构复杂程度的影响

晶体结构复杂的材料，声子或格波的散射加剧，热导率也较小。即使对于那些结构相类似但复杂程度略有不同的材料，其热导率也会出现比较明显的差别[8]。

例如，镁铝尖晶石（$MgAl_2O_4$）与 Al_2O_3、MgO 的结构相似，而且他们的比热容、膨胀系数和弹性模量都比较接近，但由于 $MgAl_2O_4$ 的结构更复杂些，因而它的热导率比 Al_2O_3 或 MgO 要低得多。以 100℃时的热导率为例，$MgAl_2O_4$ 为 14.94 W/（m·K），Al_2O_3 为 30.14 W/（m·K），MgO 为 36 W/（m·K），热导率相差一倍以上。

再如，莫来石（$Al_6Si_2O_{13}$）的结构比 $MgAl_2O_4$ 更复杂些，因而其热导率更低，在 100℃时为 6.11 W/（m·K），只有 $MgAl_2O_4$ 的 1/3 左右。

晶体结构复杂的程度不仅对热导率的数值有影响，而且还会影响热导率随温度变化的曲线[9]。大量实验表明，具有复杂结构的材料的声子平均自由程，在高温下比较容易接近最小极限值——晶格尺寸值，得到较低的热导率。

4.6 化学成分对热导率的影响

任何物质或材料的化学组分越复杂，杂质含量越多，或者加入另一组分形成的固溶体越多，它的热导率降低得越明显。

原因很明显。第二组分和杂质的加入，或固溶体的形成，都破坏了晶体的完整性，容易引起或产生晶格的歪扭和畸变，使晶体结构变得复杂，于是在原来晶格中产生一种类似热运动的附加的"扰乱"，从而引起声子或电子的散射增加，非简谐振动加剧。这都使声子或电子的平均自由程减小，导致热导率的降低[9]。

在无机非金属中加入热导率高的金属，例如在氧化铬中添加铝制备金属陶瓷时，由于形成 Al_2O_3-Cr_2O_3 固溶体，热导率也明显降低了。再如，有两种氧化物陶瓷形成固溶体时，其热导率同样也比这两种氧化物的要低（见图 11.1-16）。

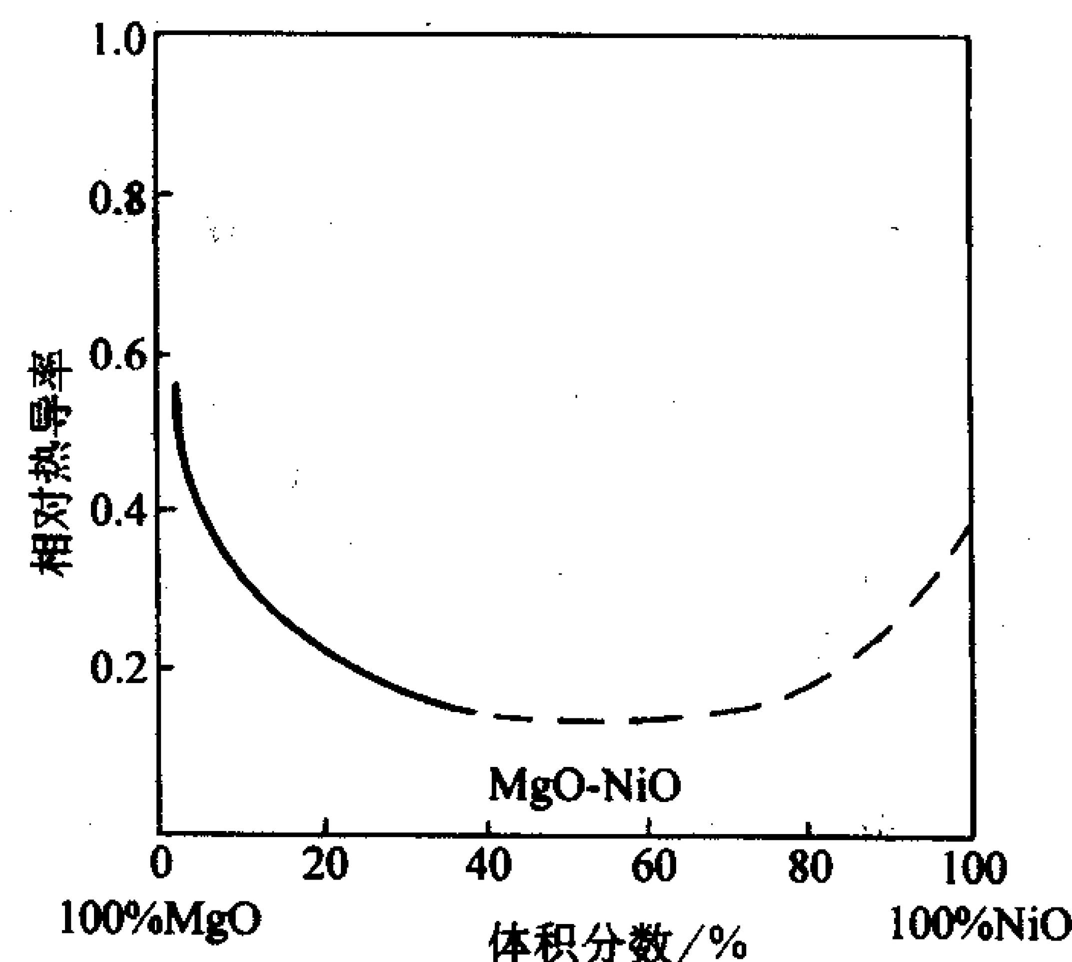


图 11.1-16 MgO-NiO 固溶体的热导率

物质的热导率与其分子量大小有关，对于化合物来说，其组成元素原子量接近程度也会直接影响化合物的热导率。组成二元化合物的两种元素的原子量愈接近，晶格振动的非简谐性也愈小，热导率就愈大，反之亦然。Kingery 对此进行了研究，结果示于表 11.1-4 中，与实验值吻合。

表 11.1-4 的结果表明：二元化合物的热导率随着所组成的两种元素原子量差值的增大而减小。这种效应随着温度的升高而逐渐减弱，这可能是因为随着温度的升高，化合物中两种元素原子量不等而引起的结构的不对称性逐渐有所改善。

表 11.1-4 元素原子量接近程度对所组成的氧化物热导率的影响

氧化物名称	气孔率/%	热导率/$W·m^{-1}·K^{-1}$				氧化物中金属元素的原子量	金属元素与氧的原子量之差
		100℃	600℃	1 000℃	1 200℃		
BeO	4.67~9.95	209.30	44.79	19.34	16.45	9.01	6.99
	0	219.77	46.88	20.30	17.25		
MgO	2.8~8.1	34.45	11.01	6.70	5.86	24.31	8.31
	0	36.00	11.51	6.99	6.11		
Al_2O_3	4.5~7.3	28.88	8.71	5.86	5.27	26.98	10.98
	0	30.26	9.13	6.15	5.53		
CaO	8.75	13.94	7.58	—	—	40.08	24.1
	0	15.24	8.29	—	—		
NiO	25.7	9.21	4.19	3.14	—	58.71	42.71
	0	12.39	5.69	4.48	—		
ZrO_2	12.3~14.4	1.67	1.80	1.97	2.05	91.22	75.22
	0	1.97	2.093	2.30	2.39		

4.7 纤维直径和渣球率对热导率的影响

纤维型、颗粒纤维型和多层复合型绝热材料的固相都含有纤维。为了提高含纤维绝热材料绝热能力，从材料热设计的角度来看，除了寻找和研发类似于钛酸钾纤维那种对热辐射具有高的反射和散射性能的纤维外，还必须选择最佳的纤维直径和排列取向以及最佳体积密度。

纤维的排列取向对绝热材料的有效热导率具有明显影响。当热流与纤维排列方向或轴向平行和热流与纤维排列方向相垂直相比，前者比后者的有效热导率明显要大。因此生产和使用绝热材料时，应尽量使纤维排列方向与热流相垂直。

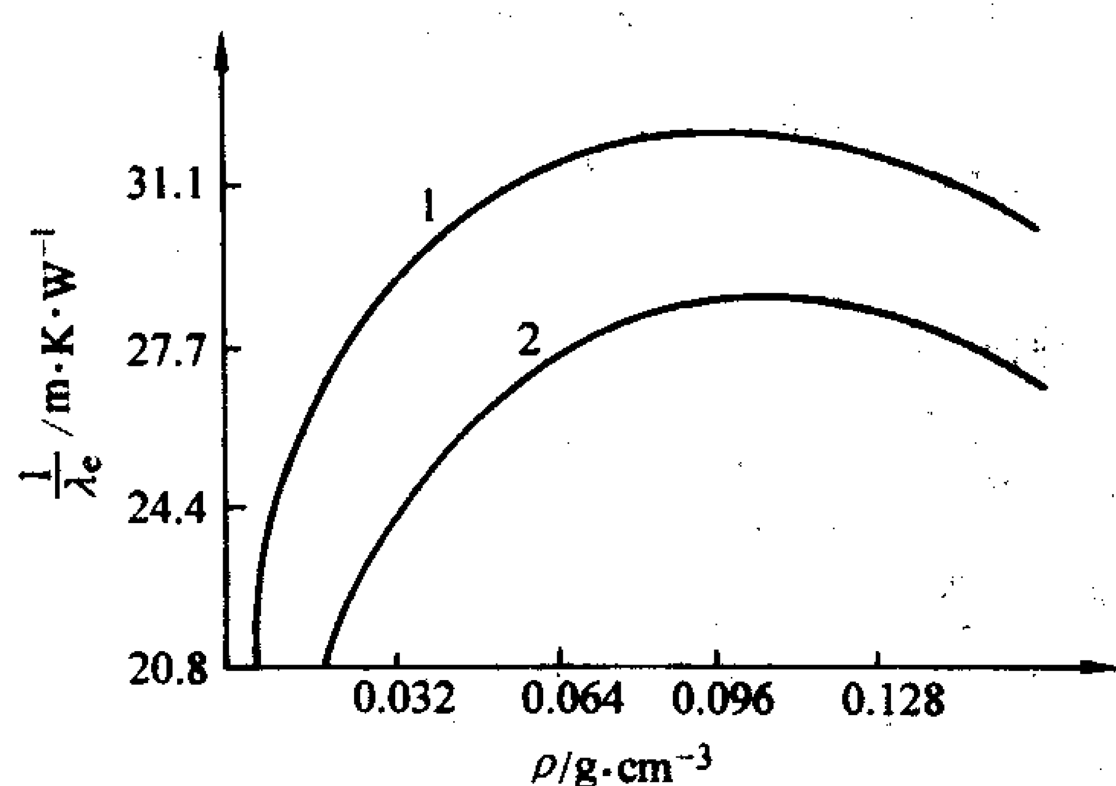


图 11.1-17 纤维型绝热材料纤维直径与热阻的关系
1—纤维直径为 5 μm；2—纤维直径为 12.5 μm

典型纤维型绝热材料热阻（热导率的倒数）与纤维直径的关系示于图 11.1-17 中。

图 11.1-17 数据显示，当绝热材料体积密度确定后，纤维直径越大，纤维之间的孔隙越大，辐射导热和对流导热都将增大；另一方面，随着纤维直径的增大，纤维间的接触热阻逐渐减小，固相导热也将增大。这都使绝热材料有效热导率随纤维直径增大而上升。这一点从反映矿棉和玻璃棉有效热导率与纤维直径、渣球率和体积密度之间的关系式也可得到验证。

矿棉的有效热导率 λ_e 与纤维直径、体积渣球率和体积密度的经验公式可表示为

$$\lambda_e = 0.055 + 0.064(0.001\rho - 0.15) + 0.000\,17(G - 10) + 0.000\,58(d - 3) \quad (11.1\text{-}19)$$

式中，λ_e 为（30±5）℃干燥矿棉的有效热导率（$W·m^{-1}·K^{-1}$）；ρ 为矿棉的体积密度（kg/m^3）；G 为矿棉的体积渣球率（%）；d 为矿棉纤维的平均直径（μm）。

玻璃棉的有效热导率 λ_e 与纤维直径和体积密度的经验关系式可表示为

$$\lambda_e = 0.05 + 0.07(0.001\rho - 0.15) + 0.000\,29(d - 3) \quad (11.1\text{-}20)$$

式中符号与式（11.1-19）相同。

式（11.1-19）和式（11.1-20）的适用条件是体积密度为150~350 kg/m^3，纤维直径为 3~15 μm，体积渣球率（矿棉）不低于 10%，温度为（30±5）℃。

用以上两个经验公式计算的结果表明，当纤维直径从 3 μm 增大到 15 μm 时，矿棉的有效热导率增大了 12%，玻璃棉增大了 6%。

纤维型绝热材料中不可避免存在渣球。在体积密度确定后，渣球含量的增加都意味着纤维含量的减少，从而导致 λ_e 增大。渣球直径的增大，也将使绝热材料绝热性能降低。

绝热材料中的纤维直径 d 受到两个因素的制约。d 减小，λ_e 降低，即绝热能力提高，同时绝热材料强度降低。因此在这里存在一个平衡点，即在满足绝热材料强度指标的前提下，减小纤维直径，并控制在一个最佳的纤维直径范围。就大多数绝热材料而言，纤维直径范围一般为 3~12 μm，平均直径约为 5~7 μm。

4.8 含水率对热导率的影响

绝热材料吸入水分和水蒸气后，将导致有效热导率显著增大，绝热性能大为降低。因此，在绝热材料生产、储存、工程施工过程中，保持材料的干燥至关重要。

材料受潮后孔隙间便会含有水分，而水的热导率为 0.6 W/（m·K），大约是静止空气热导率的 24 倍，在低温下使用的绝热材料，水分可能结冰，而冰的热导率又比水大 3 倍以上，约为 2.3 W/（m·K）。水或冰的存在自然会使绝热材料的有效热导率增大。

含水率是表明材料中所含游离水分的百分数，它可以用质量含水率 W_z 和体积含水率 W_d 来表示。质量含水率表示材料所含水分的质量与干材料质量之比，由下式表示

$$W_z = \frac{g_1 - g_2}{g_2} \times 100\% \quad (11.1\text{-}21)$$

式中，g_1 为湿材料试样的质量；g_2 为干材料试样的质量。

体积含水率是指材料中水分所占体积与材料总体积之比，即

$$W_d = \frac{V_1}{V_2} \times 100\% \quad (11.1\text{-}22)$$

式中，V_1 为湿材料中水分所占的体积；V_2 为湿材料总的体积。

体积含水率和质量含水率的关系可用下式表示

$$W_d = \frac{W_z \rho_{干}}{1\,000} \quad (11.1\text{-}23)$$

式中，$\rho_{干}$ 为干材料的体积密度，kg/m^3。

此外，为表征绝热材料吸收水分和吸收水蒸气的能力，通常分别用吸水率和吸湿率表示。前者表示材料吸收水分的百分数（包括质量吸水率和体积吸水率），后者表示材料所吸收的水蒸气质量占干材料质量的百分数。

在工程应用中，绝热材料所处温度范围比较大。作为保温用绝热材料使用温度一般从室温至摄氏五六百度。绝热材

料往往既含有水分（液相）又含有水蒸气（气相）。为讨论方便起见，引用含湿率 W' 的概念，它表示材料所含水分和水蒸气的百分数。如按体积计算，则称体积含湿率 W'_d，如按质量计算，则称质量含湿率 W'_z。

在室温以下，大多数绝热材料的有效热导率与含水率成近似线性关系。图 11.1-18 为低温（-50℃）下体积含水率对膨胀珍珠岩绝热材料有效热导率的影响。

含湿绝热材料在存在温度梯度情况下，材料内部除了导热过程外，还伴随着湿分迁移和相变等传质过程和物理化学变化，有关湿分迁移的机理非常复杂，至今虽已提出了扩散理论、毛细流理论（即非线性扩散理论）和蒸发-凝聚理论，但是，确定毛细多孔体湿材料的真热导率，至今仍无公认可靠的方法。

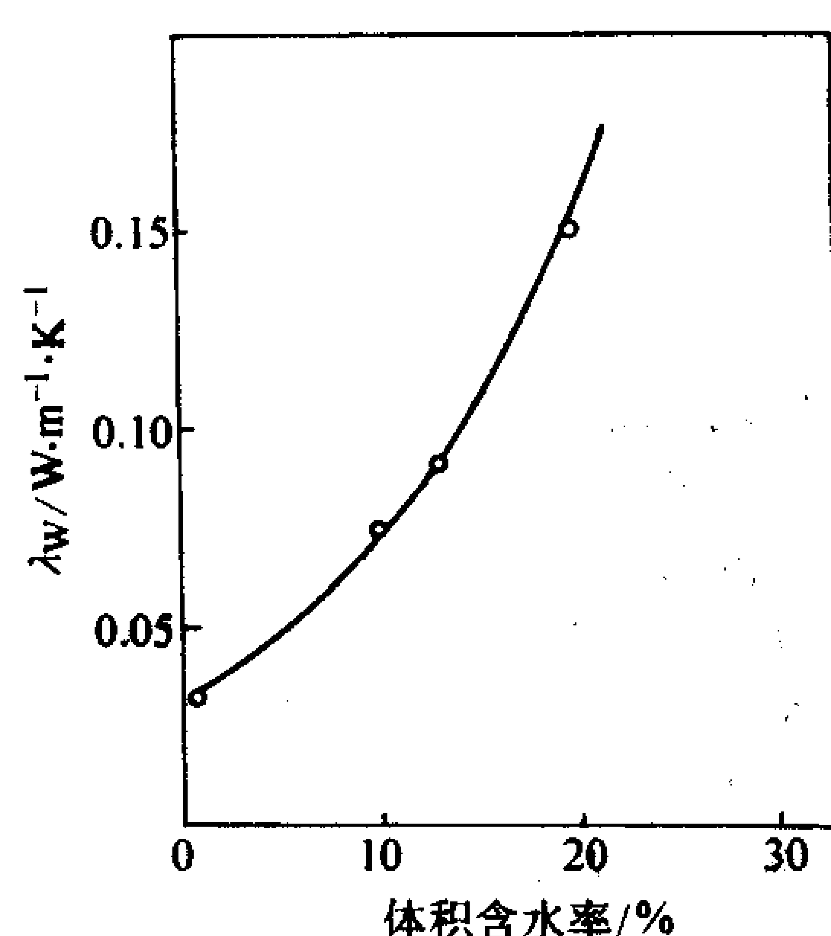


图 11.1-18 -50℃时体积含水率对膨胀珍珠岩有效热导率的影响

我们应用测试周期约为 1 min 的热线法快速导热仪（QTM-D2 型，日本），对岩棉保温板和微孔硅酸钙两种绝热材料，在室温下（$T=22℃$），从自然干燥状态直到接近湿饱和，即相当于质量含湿率从 W'_z 接近零到大约 45%，进行了连续的热导率测试，实验结果示于图 11.1-19。

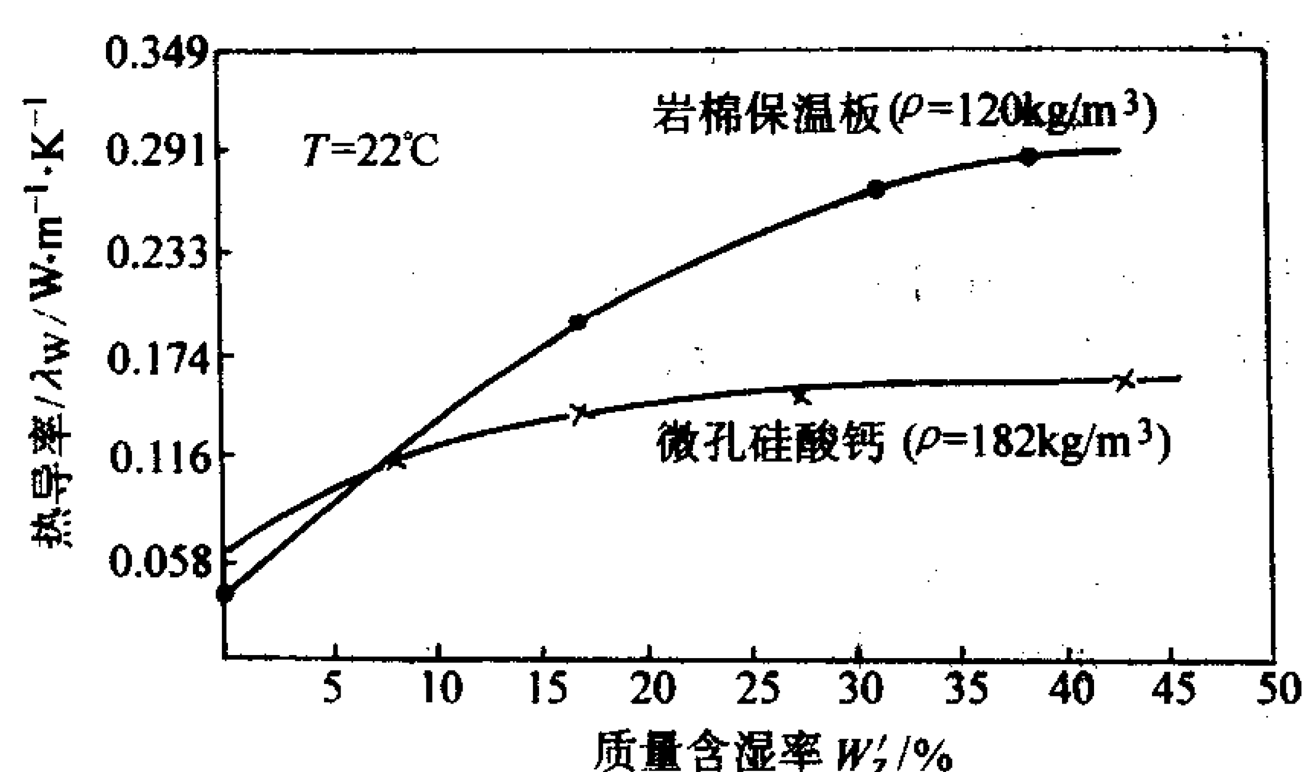


图 11.1-19 两种绝热材料有效热导率随质量含湿率的变化曲线

图 11.1-19 实验结果表明：

1）在较低 W_z' 的情况下，两种材料的 λ_W 均表现为随着 W_z' 的增大而迅速增大；但是，当岩棉的 W_z' 值增大到约 40% 和微孔硅酸钙的 W_z' 增大到约 30% 时，两种材料的 λ_W 随着 W_z' 的增加表现为缓慢增大的趋势。

2）W_z' 的增加均导致两种绝热材料 λ_W 的显著增大，但增大的幅度有明显的差别。当 W_z' 值增大到约 45% 时，岩棉的 λ_W 比干燥时的 λ_W 增大约 5 倍。微孔硅酸钙则增大约 3 倍，其原因是显而易见的：岩棉纤维本身是憎水的，岩棉所吸湿分几乎全部充填在纤维之间孔隙（气孔）内。据对岩棉和微孔硅酸钙的扫描电镜照片观测结果表明，岩棉保温板气孔均为连通气孔，平均直径约为 5 μm，最大直径约为 10 μm，最小直径约为 1 μm；与此相反，微孔硅酸钙绝热材料中的微孔硅酸钙固相颗粒含有大量的微气孔（其直径约为 0.67 μm），极易吸湿，微孔硅酸钙固相颗粒之间的连通气孔平均直径约为 3.3 μm。微孔硅酸钙绝热材料两类气孔的平均直径小于 1 μm，即为岩棉的 1/3 左右。因此，这两种绝热材料在相同含湿率 W_z' 的条件下，岩棉内各液滴的平均体积远大于微孔硅酸钙。

根据流体导热的分子碰撞理论，当流体所占空间的体积小于某个临界值后，流体的热导率不仅取决于液体本身的结构特性，而且在很大程度上还取决于流体所占空间的体积尺寸。体积尺寸越小，越接近于流体导热载体分子碰撞的平均自由程，热导率就越小；反之，流体体积尺寸越大，则热导率也随之增大。含湿的岩棉和微孔硅酸钙两种绝热材料总的 λ_W 值中，液相水的导热因子占有相当的权重。微孔硅酸钙由于其液相体积尺寸远小于岩棉，其液相导热因子也小于岩棉的液相导热因子，因而从 $W_z'>7.5\%$ 开始，随着 W_z' 的增加，尽管两种绝热材料的 λ_W 均相应增大，但微孔硅酸钙 λ_W 增大趋势缓慢，因而总的 λ_W 值也低于岩棉。

3）在室外条件下，无论是用岩棉还是微孔硅酸钙作为绝热材料应用时，均应在这两种绝热材料外面使用防水性很好的围护结构，如镀锌铁皮或铝合金皮等。

湿材料的热导率可以按经验公式进行计算，为此我们引入含湿率增值 ΔW。含湿率增值是材料含湿率（质量含湿率或体积含湿率）增加 1% 时，其热导率增加的百分数。对应于质量含湿率和体积含湿率的含湿率增值分别以 ΔW_z 和 ΔW_d 表示。由含湿率增值和干材料的热导率可以计算出湿材料的热导率

$$\lambda_W=\lambda\left(1+\frac{W'\Delta W}{100}\right) \tag{11.1-24}$$

式中，W' 为材料的含湿率，%；λ_W 为湿材料的热导率；λ 为干材料的热导率。

含湿率增值与材料体积密度有密切关系，表 11.1-5 列出了某些绝热材料的含湿率增值 ΔW。

表 11.1-5 某些材料的含湿率增值 ΔW

材料类别	材料名称	体积密度（干燥）/kg·m^{-3}	孔隙度/%	热导率（干燥，25℃±5℃）/W·m^{-1}·K^{-1}	体积含湿率增值/%
细孔材料	石棉白云石	460	82	0.075	13.0
	石棉硅藻土沥青保温材料	683	72.5	0.151	10.3
	硅藻土砖	1 130	55.3	0.265	9.0
	机制红砖	1 807	31.6	0.663	9.2
矿纤材料	矿棉	250		0.065	4.2
	矿棉	350		0.074	2.9
	玻璃棉	165		0.052	6.4
	玻璃棉	200		0.055	4.5
纤维材料的有机黏结材料	绝热刨花板	288		0.099	10.1
	绝热刨花板	311		0.103	9.6
	木屑板	530		0.140	5.3
	木屑板	393		0.104	6.7
	隔音纸板	105		0.051	10.0
	木纤维板	325		0.078	3.55
	木纤维板	670		0.155	2.9

对于表 11.1-5 所列的一些细孔材料，含湿率增值可按下面的经验公式计算

$$\Delta W_d = 8.0\left[\frac{1}{(0.001\rho)^{0.8}\times 5.7^{0.001\rho}}+1\right]+$$
$$7.12(d-0.14)^{0.8}\times 0.05^{0.001\rho} \quad (11.1\text{-}25)$$

式中，ρ 为材料的体积密度，kg/m³；d 为气孔平均直径，mm；ΔW_d 为体积含湿率增值，%。

对于矿棉和玻璃棉体积含湿率增值的经验公式可简化为

$$\Delta W_d = \frac{1}{\rho}\times 1\,000 \quad (11.1\text{-}26)$$

以上含湿率增值的公式具有较高的准确性，在缺乏专门数据时可以应用式（11.1-25）和式（11.1-26）计算湿材料的热导率。

某些常用的绝热材料饱和吸水态时的热导率示于表 11.1-6[11]。其中，硬质聚氨酯泡沫塑料吸水量最小，仅有 0.046 g/cm³，比其他绝热材料都小得多，这是由于硬质聚氨酯泡沫塑料具有闭孔结构的缘故。此外硬质聚氨酯泡沫塑料吸湿后热导率变化不太大。20℃干态热导率为 0.037 W/（m·K）（体积密度为 30.6 kg/m³），而在 20℃饱和湿态下热导率为 0.061 W/（m·K）（体积密度为 58.4 kg/m³）。从表 11.1-6 可以看出它是一种抗湿性能优良的绝热材料。

表 11.1-6 某些绝热材料饱和吸水态的热导率

材料名称	20℃干态		20℃饱和吸水态	
	体积密度 /kg·m⁻³	热导率 /W·m⁻¹·K⁻¹	体积密度 /kg·m⁻³	热导率 /W·m⁻¹·K⁻¹
硬质聚氨酯泡沫塑料	30.6	0.037	58.4	0.061
沥青珍珠岩	325.0	0.071	388.0	0.093
毛毡	152.0	0.041	835.0	0.32
水泥蛭石	564.0	0.131	966.0	0.37
水泥珍珠岩	386.0	0.096	904.0	0.41
矿渣棉	122.0	0.037	950.0	0.42
水玻璃珍珠岩	265.0	0.103	802.0	0.49

5 绝热材料性能优化和热设计

随着材料科学的不断发展，新材料的研发已经进入一个新阶段，即针对新的工程需求所要求具备的更高的和新的性能指标，主动地有针对性地不仅对材料的化学配方而且对其“物理配方”进行热设计，从而缩短新材料的研发周期，并获得性价比更高的新材料。

就绝热材料而言，在其各种性能指标中，最关键的性能要求是以最小的体积密度获得最优的绝热性能（最小的热导率），达到最佳的性价比。因此，绝热材料的设计主要体现在“物理配方”的热设计。

绝热材料的热设计其本质是对材料绝热性能（热导率）的不断优化。从前面章节对绝热材料有效热导率诸导热因子及其变化规律的分析，以及对影响绝热材料有效热导率各种物理和化学因素的讨论中，就可以对绝热材料的性能进行优化，进行绝热材料的优化热设计。

5.1 绝热材料的固相（纤维和颗粒）成分以及结构的优化和热设计

① 固相物质本身的热导率应尽可能低。

② 固相物质结构应比较复杂且呈非晶态，以降低固相导热因子 λ_S 的贡献。

③ 固相物质的不同组分最好能生成固溶体，以降低 λ_S 的贡献。

④ 固相物质应选择对热辐射的透射性尽可能小，折射率尽可能高，以阻挡和散射入射的热辐射，抑制辐射导热因子 λ_R 的贡献。一个典型的实例是钛酸钾纤维绝热材料，纤维直径范围为 0.1～1.0 μm。由于它对红外线具有很高的反射和散射性能，显著地减弱了辐射导热，其绝热性能特别在较高温度下十分优异。表 11.1-7 列出了钛酸钾纤维与硅酸铝纤维和矿棉复合体两种绝热材料在 982℃下绝热效果的对比值。

表 11.1-7 两种绝热材料同一热源条件下绝热效果对比值

绝热层所用的绝热材料	5.1 cm 厚硅酸铝纤维＋15.2 cm 厚的矿棉材料	5.1 cm 厚的钛酸钾纤维材料
绝热层厚度/cm	20.3	5.1
热源稳态使用温度/℃	982	982
热源保温层外表温度/℃	86	78

表 11.1-7 表明，在同一热源温度（热面温度）下，为取得相同的绝热效果，钛酸钾纤维材料绝热层厚度仅为硅酸铝纤维和矿棉复合体的 1/4，即绝热性能高 4 倍。

5.2 绝热材料显微组织的优化和设计

① 尽可能减小绝热材料的气孔或孔隙的尺度，以减小 λ_G、λ_C 和 λ_R，同时还将提高材料的机械强度；

② 应选择封闭的或者连通性较少的气孔形态；

③ 如是层状气孔或孔隙，在使用绝热材料时，应使热流方向与气孔层状分布相垂直；

④ 固相颗粒应尽量小，在满足机械强度指标的前提下，应选择更小的纤维直径，即选择最佳纤维直径；

⑤ 应研发和选择中空的固相颗粒和纤维，这将显著提高绝热性能。

5.3 绝热材料抗辐射导热的组分设计

很多绝热材料将在较高温度范围使用。辐射导热随着温度成三次方增加，将使材料绝热性能明显下降。为此，需要在绝热材料中添加少量抗辐射导热的“挡光剂”物质，进行合理的组分设计。“挡光剂”物质主要有三类：

① 辐射反射型，如金属粉体 Al 和 W 等，或者直接在绝热材料固相颗粒外表面蒸镀高反射率的金属膜，以反射辐射的能量；

② 辐射吸收型，如 Cr_2O_3 和炭黑微粒或细粉；

③ 辐射散射型，如 ZrO_2、TiO_2、PbO 以及其他对红外线具有高折射率的物质微粒。

5.4 绝热材料体积密度的优化

通过相关经验公式初选，再经实验测试确定绝热材料在不同温度下的最佳体积密度范围。最佳体积密度将随着使用温度的提高向高体积密度方向增大。在确定的热力设备中使用绝热材料，应选择该设备经受的最高温度所对应的最佳体积密度。

5.5 绝热材料性能的优化实例

有一种国产型号为 HTI 的高温轻质绝热砖，与同类型的日本产型号为 LBK-28 绝热砖的绝热性能等技术指标有很大差距，不能达到乙烯裂解炉炉壁内衬的技术要求，为了优化 HTI 绝热砖的绝热性能，我们在显微组织和组分等方面进行

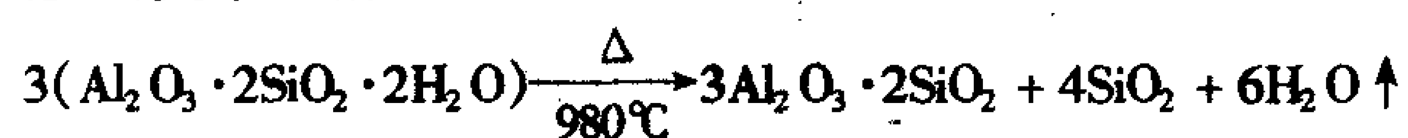
了优化。

（1）气孔的优化

通过对原料粉体的细化和烧制工艺条件的优化，使绝热砖的气孔平均直径由原来的400 μm减小至160 μm，不仅明显降低了热导率，而且还提高了机械强度。

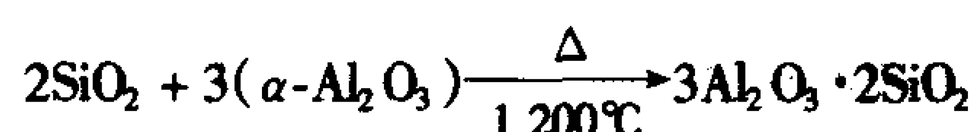
（2）固相的优化

HTI绝热砖主要原料是高岭土（$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$），加热过程中会生成莫来石（$Al_6Si_2O_{13}$）。莫来石结构较$Al_2O_3$和$SiO_2$复杂，具有更小的热导率（见表11.1-8）。通过对烧制温度和时间的优化控制，可以促使绝热砖在烧制过程中生成更多的莫来石相



$$3(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O) \xrightarrow[980℃]{\Delta} 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 4SiO_2 + 6H_2O\uparrow$$

反应产物$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$即一次莫来石$Al_6Si_2O_{13}$。随着继续加温到1 200℃以上，晶粒长大，高岭土分解出的SiO_2（非晶态）与α-Al_2O_3生成二次莫来石



$$2SiO_2 + 3(\alpha\text{-}Al_2O_3) \xrightarrow[1\,200℃]{\Delta} 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$$

经过对以上优化工艺烧制的绝热砖X射线衍射分析，可以观察到不仅大量生成主晶相$Al_6Si_2O_{13}$，而且还生成一定量的热导率也比较低的堇青石（β-$Mg_2Al_4Si_{15}O_{18}$），热导率比莫来石和堇青石高得多的α-Al_2O_3含量则大大减少，因此具有更小的λ_S值。

表11.1-8　Al_2O_3和$Al_6Si_2O_{13}$的热导率

氧化物	气孔率	热导率/W·m⁻¹·K⁻¹					
		200℃	400℃	600℃	800℃	1 000℃	1 200℃
Al_2O_3	0	22.52	13.14	9.12	7.20	6.15	5.53
$Al_6Si_2O_{13}$	0	5.53	4.73	4.31	4.07	3.98	3.88

（3）化学组分的优化

HTI绝热砖主要组分为Al_2O_3和SiO_2，由Al_2O_3-SiO_2二元相图以及各类杂质对该系统耐高温性能影响的研究结果表明，铁氧化物（Fe_2O_3）和碱金属氧化物杂质的影响最大，特别是在绝热砖制备过程中易引进Fe_2O_3，因此在选料、原料处理等工艺环节中进行严格的技术监控，使Fe_2O_3在制备成绝热砖中的含量应控制在JIS和ASTM规定的限量（1%）以下。HTI砖的Fe_2O_3含量原来为1.37%，经工艺优化后，降至0.56%，从而明显提高了绝热砖的耐高温性能。

经对HTI轻质绝热砖性能优化前后热导率的测定结果示于图11.1-20中。作为对比，图中同时还列出了同类型的日本产LBK-28绝热砖。结果显示，性能优化后，HTI绝热砖的热导率明显降低，其绝热性能已优于LBK-28。

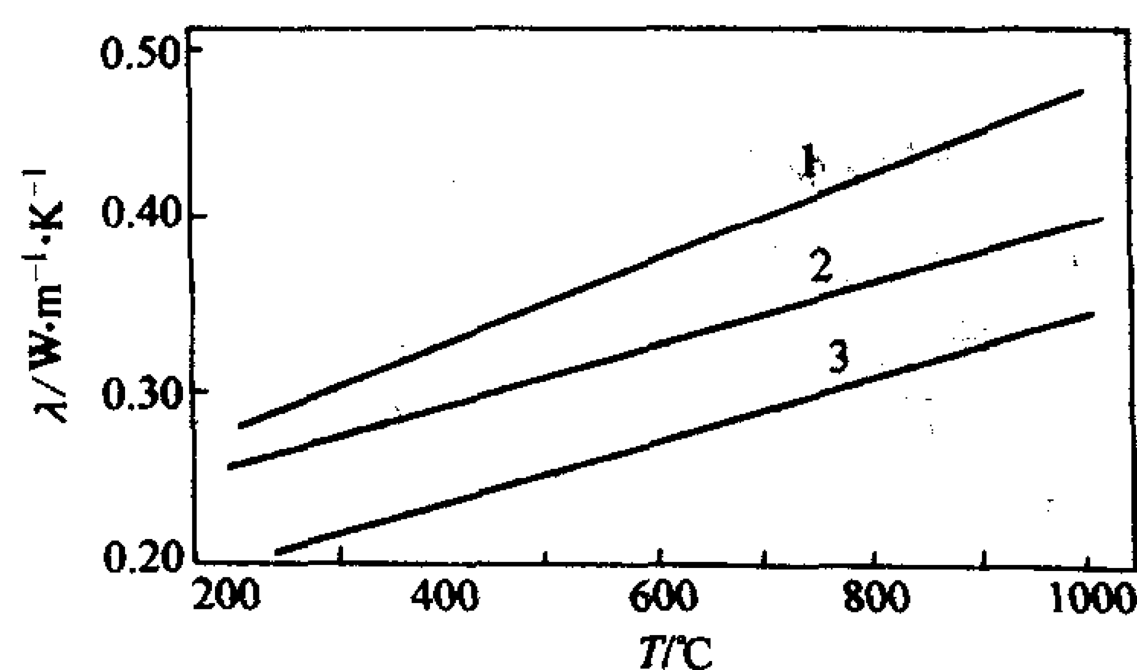


图11.1-20　HTI高温轻质绝热砖优化前后的热导率

1—HTI优化前；2—LBK-28；3—HTI优化后

为全面评估优化后的HTI绝热砖各项主要技术性能，表11.1-9列出了HTI与LBK-28的两种绝热砖的体积密度、线收缩率、机械强度、Fe_2O_3含量及热导率。

表11.1-9　优化后的HTI轻质绝热砖与同类型的日本LBK-28绝热砖的性能比较

样品	体积密度/kg·m⁻³	线收缩率/%	抗压强度/MPa	抗折强度/MPa	350℃热导率/W·m⁻¹·K⁻¹	Fe_2O_3含量/%
HTI	675	1 300℃ <2	>1	>1	<0.23	<0.56
LBK-28	<800	1 230℃ <5	>1	>1	<0.28	<1.0

表11.1-9结果显示，性能优化后的HTI绝热砖性能已达到甚至超过同类的日本LBK-28绝热砖。

该科研项目经鉴定后，HTI砖已取代进口成功用于国内的乙烯裂解炉内，并部分出口到国外。

6　绝热材料的综合技术要求

不同的绝热材料尽管特点各异，但在绝热节能技术应用中，都有相近的共同的技术要求，主要有以下几方面。

① 热导率要尽可能小。对于中温（650℃以下）和高温下使用的绝热材料，其常温下的热导率应分别小于0.11 W/(m·K)和0.23 W/(m·K)。热导率温度曲线的斜率应尽可能小。

② 化学稳定性好。在其使用温度范围内，不会出现析晶等相变过程，也不会发生扩散、凝聚、分解和挥发等化学变化，具有较好的耐化学腐蚀性能。

③ 安全性好。无毒、无味、不燃、难燃或具有阻燃性能。

④ 具有能满足工程所需要的强度和一定的耐磨性能。

⑤ 含水率和含湿率小。因为水的热导率为空气的24倍，所以含湿率和含水率的增大，将导致绝热材料绝热性能明显下降。

⑥ 具有较好的抗热震性能。在热力设备升温和降温过程中，绝热材料不会产生裂纹。

⑦ 具有较长的使用寿命，具有良好的抗老化性能。

⑧ 施工性能良好。便于在现场进行必要的加工，应对施工人员健康无害，运输或现场搬动时，破损率小，便于施工。

⑨ 经济性能好。绝热材料的价格有竞争性，表现在生产成品率高、耗能少，获得单位绝热值所需的费用少，即在工程上应用，所需的投资回收期限短。

⑩ 体积密度小。即原材料消耗少，且使应用绝热材料的热力设备或管道承受的负载减小，从而减少基建投资。

⑪ 绝热材料及其包装外套材料的pH值应小于额定值，以免对被绝热的金属管道或其他部件产生化学腐蚀。

⑫ 绝热材料受热收缩率要小，以免在使用受热时产生较大的热应力，或绝热材料各块交接部位出现大的缝隙，而致热损增大。

显然，对每种绝热材料而言，都不可能全部满足上述要求，这就需要对应用绝热材料的每个特定的保温或保冷工程做出具体分析，然后针对该工程关键的特定要求，对待选的不同绝热材料进行综合评价，包括对待选绝热材料的若干关键性能用测试仪器进行定量测试分析。在评价和分析以及最后选择绝热材料的过程中，一个极为重要的因素是用户的投资额。两个用户，尽管他们需要绝热的装置完全相同，但由于绝热投资额不同，他们通过评价进而优选出所用的绝热材料也不同。这说明，对绝热材料的评价和优选，存在着两种概念。一种是理论概念，它是纯科学性的；另一种是工程概念，它是科学性（即技术性）与经济性相结合的产物。显然，就产业部门来说，应该用工程概念来对绝热材料进行综

合评价和优选。

正是从这种工程概念出发我们就不能简单地、笼统地把一些技术性能略差但价格便宜的绝热材料完全加以否定，以致统统停产。曾在 20 世纪 70 年代广泛使用过的水泥膨胀珍珠岩绝热材料就是其中的一个实例。在目前，确实还有一些厂矿，由于绝热改造的投资不多，需要类似水泥珍珠岩一类廉价的绝热制品。当然，使用水泥珍珠岩，同样存在用户对各厂生产的同类产品的评价和优选问题，这就会促使水泥珍珠岩生产厂之间进行竞争，进而不断克服我国水泥珍珠岩绝热制品目前存在的某些性能上的不足。

另一方面，从评价和优选绝热材料的工程概念出发，又会促使我们积极地推广应用新一代高效的绝热材料，如对热网管道绝热而言，就有微孔硅酸钙、矿棉和岩棉等。这类材料尽管一次投资较大，但由于节能效果显著，因而投资回收期也较短。

7　绝热材料的主要性能指标

7.1　热导率

热导率表示在单位时间及每单位温度降低时，每单位面积所通过的热量，是直接表征物质导热能力的一个重要物理量。它与能量和动量传递过程有关，是物质的输运性质。单位为 W/（m·K）。

显然，热导率是衡量绝热材料绝热性能的关键指标。绝热材料均含有气孔，所测得的热导率实际上是材料内导热、对流和辐射三种传热方式综合作用的结果，因此称为有效或表观热导率。

影响绝热材料热导率的因素很多，而且相互制约。因此在给定绝热材料有效热导率数据时，必须注明材料的体积密度或气孔率、温度和固相的化学成分等。表 11.1-10 为常用绝热材料的有效热导率。

表 11.1-10　常用绝热材料的有效热导率、使用温度和体积密度

绝热材料名称	体积密度 /kg·m^{-3}	温度 /℃	有效热导率 /W·m^{-1}·K^{-1}	最高使用温度或使用温度范围/℃
石墨毡	80	27	≤0.17	2 760
泡沫氧化锆	780	537	≤0.16	2 204
泡沫氧化铝	510	537	≤0.58	1 815
高温轻质绝热砖（Morgan，JM32）	1 250	600	≤0.50	1 700
		1 000	≤0.53	
		1 400	≤0.60	
莫来石毯绝热制品	96	400	≤0.08	1 600
		700	≤0.17	
		1 000	≤0.27	
		1 400	≤0.58	
	128	400	≤0.08	
		700	≤0.14	
		1 000	≤0.24	
		1 400	≤0.48	
硅酸铝纤维绝热毯	96	260	≤0.083	1 260
		427	≤0.122	
		649	≤0.205	

续表 11.1-10

绝热材料名称	体积密度 /kg·m^{-3}	温度 /℃	有效热导率 /W·m^{-1}·K^{-1}	最高使用温度或使用温度范围/℃
硅酸铝纤维绝热毯	128	260	≤0.079	1 260
		427	≤0.11	
		649	≤0.187	
硅藻土保温砖	650		≤0.095	1 280
高温轻质绝热砖（Morgan，JM23）	480	400	≤0.14	1 260
		600	≤0.16	
		1 000	≤0.20	
钛酸钾纤维	190	537	≤0.07	1 204
膨胀蛭石	200	25±5	≤0.058	1 100
磷酸盐膨胀珍珠岩	200	25±5	≤0.046	1 000
高温微孔硅酸钙制品（硬硅钙石）	135	70±5	≤0.042	1 000
	170		≤0.047	
	220		≤0.053	
明克材料（Min-K，1301，美国）	300	500	≤0.029	982
硅藻土绝热制品	700	300±10	≤0.20～0.21	900
膨胀珍珠岩制品	180～200	25±5	0.046～0.054	800
中温微孔硅酸钙制品（托贝莫来石）	170	70±5	≤0.055	650
	220		≤0.062	
	240		≤0.064	
矿棉、岩棉板	80	70±5	≤0.044	400
	100～120		≤0.046	600
	150～160		≤0.048	600
矿棉、岩棉带	80	70±5	≤0.054	400
	100～150		≤0.054	600
矿棉、岩棉毡	60～80	70±5	≤0.049	400
	100～120		≤0.049	600
水泥膨胀珍珠岩	383	25±5	≤0.087	600
无碱超细玻璃棉	15	25±5	≤0.032	600
水泥蛭石	400	25±5	≤0.087	600
玻璃棉板绝热制品	48	70±5	≤0.043	350
	96～120	70±5	≤0.042	400
泡沫玻璃绝热制品	≤152	－150	≤0.041	－200～450
		－50	≤0.047	
超细玻璃棉绝热制品	20	25±5	≤0.035	400
酚醛矿棉板	150	25±5	≤0.066	300
酚醛玻璃棉板	120～150	25±5	≤0.046	250
沥青膨胀珍珠岩	400	25±5	≤0.07	200
高密度酚醛泡沫不燃绝热材料	70	15	≤0.033	－196～130
	120	15	≤0.038	

续表 11.1-10

绝热材料名称	体积密度 /kg·m^{-3}	温度 /℃	有效热导率 /W·m^{-1}·K^{-1}	最高使用温度或使用温度范围/℃
脲醛泡沫塑料	20	25±5	≤0.046	-50~100
柔性泡沫橡塑绝热制品	40~95	-20	≤0.036	-40~105
		0	≤0.038	
		40	≤0.043	
聚氯乙烯泡沫塑料	45	25±5	≤0.042	-50~70
绝热用硬质聚苯乙烯泡沫塑料	15~30	25±5	0.034~0.040	-50~70
绝热用硬质聚氨酯泡沫塑料	30	25±5	0.022~0.027	-100~100

7.2 比热容

比热容 c，又称质量热容，是指使单位质量物质温度升高一度所需要的热量，单位为 J/（kg·K）。体积热容 c_V 是指使单位体积物质温度升高一度所需要的热量，单位为 J/（m^3·K）。固体物质的比热容在零摄氏度以上随着温度升高而增大，直至特征温度时，趋向于一个与温度无关的常数值。比热容主要取决于物质的化学组分和微观结构。潮湿的绝热材料不同程度地含有水分，而水的比热容远远大于一般固体物质，因此其比热容明显增大，并由以下经验式计算得到潮湿绝热材料的比热容 c_w

$$c_w = c + 0.01W_z \qquad (11.1\text{-}27)$$

式中，c 为干材料的比热容；W_z 为绝热材料的质量含水率，%。

7.3 蓄热系数

由于热力设备的工况各不相同，对绝热材料还需引入蓄热系数的概念。蓄热系数表示绝热材料储蓄热量的能力，其定义是单位面积绝热材料在单位时间内表面温度升高或降低一度时所吸收或放出的热量，单位为W/(m^2·K)。它取决于材料的比热容、热导率和容重，即

$$S = \sqrt{\frac{2\pi}{T}\lambda C_p \rho} = 2.507\sqrt{\frac{\lambda c_p \rho}{T}} \qquad (11.1\text{-}28)$$

式中，S 为绝热材料蓄热系数，W·m^{-2}·K^{-1}；λ 为绝热材料热导率，W·m^{-1}·K^{-1}；c_P 为绝热材料定压比热容，J·kg^{-1}·K^{-1})；ρ 为绝热材料体积密度，kg/m^3；T 为热流波动周期，s。

对加热炉而言，特别是间歇式工作的加热炉，用 S 值小的绝热材料，意味着升温速率快，间歇工作时，可大大节约能量。对于要求热稳定性高的热力设备，希望用 S 值大的绝热材料，可以缓解或减小外界温度变化对于设备热稳定性的影响。表 11.1-11 列出了某些绝热材料当波动周期 T = 24 h 的蓄热系数 S_{24}。

表 11.1-11 某些绝热材料的蓄热系数 S_{24} 和热物理性能

材料名称	体积密度 V /kg·m^{-3}	比热容 c_P /J·(g·K)$^{-1}$	蓄热系数 S_{24} /W·m^{-2}·K^{-1}
泡沫混凝土	232	0.88	1.07
玻璃棉泡沫混凝土	286	1.00	1.32
加气混凝土	525	0.92	2.11
重砂浆硅藻土砖砌体	1 200	0.88	6.32
保温砂浆	668	1.00	2.78
大理石	2 800	0.92	25.4
砂岩	2 870	0.71	17.48
珍珠岩	44	1.59	0.47
沥青珍珠岩	285	1.59	1.76
蛭石水泥	347	1.17	2.08
沥青玻璃棉毡（直径 13.6 μm）	227	1.13	0.87
矿棉吸声板	299	0.88	0.95
泡沫石膏	401	1.04	3.41
石膏板	1 100	0.84	5.16
泡沫玻璃	140	0.88	0.65
脲醛泡沫塑料	20	1.46	0.31
聚氯乙烯泡沫塑料	190	1.46	1.08
聚苯乙烯	40	2.46	0.49
木纤维板（Ⅰ）	200	2.51	1.62
木纤维板（Ⅱ）	600	2.51	4.17
空气	1	1.00	0.046

7.4 耐热性和使用温度

耐热性是指绝热材料在某一温度下（即指耐热温度）受热而其技术性能仍无明显变化的特性。耐热性的高低主要取决于材料的化学成分和结构。耐热性还反映材料耐燃程度。超过耐热温度时绝热材料将会发生热解、析晶，从而导致出现裂纹、粉化，失去应有的机械强度和固形能力，甚至烧毁。在表示绝热材料产品的技术指标和工程设计时，均采用最高安全使用温度（使用温度）以确切反映绝热材料的耐热性能。所谓使用温度是指绝热材料在该温度下长期反复使用均能符合设计和热力设备正常运行的技术指标。绝热材料的熔融温度最高，耐热温度次之，使用温度最低。以矿棉和岩棉为例，其熔融温度约为 1 400℃，耐热温度为 700~750℃，而最高安全使用温度为 650℃。

不同绝热材料使用温度的评估和确定，所采用的试验方法也不同。根据我国的国标规定，矿棉的最高安全使用温度是指在规定条件下，试样热荷重厚度收缩率为 10% 时所对应的温度。微孔硅酸钙绝热材料是以其加热线收缩率最大值为 2% 时所对应的温度为其最高安全使用温度。

7.5 容重

绝热材料在自然状态下单位体积（包含气孔）的质量称为容重（体积密度），其单位为 kg/m^3。材料的容重与多孔性有直接关系。容重与密度不同，后者是指密实材料单位体积（不包括气孔）的质量，故同一材料的容重小于密度。

对于纤维类和疏散类软质绝热材料，容重通常不是固定的。出厂产品的容重称为生产容重，经在热力设备上安装施工后，其容重称为使用容重。通常后者要大于前者。为获得最佳绝热效果，必须选用最佳容重。对一种绝热材料在某个温度都存在对应于最小热导率的最佳容重，随着温度升高，

最佳容重也相应增大。

7.6 强度

除疏散材料外，绝热材料都应具备一定的机械强度，以保证运输施工的正常运行。强度表示外力作用下抵抗破坏的能力，根据外力的不同作用方式，可分为抗压强度、抗折强度和抗拉强度。

绝热材料的强度随着体积密度的减小或气孔率的增大而减小。容重的增大虽导致强度的增大，但也导致热导率增大，降低绝热效果。因此绝热材料的强度只要能满足技术指标要求并留有一定余量就行了。应该特别指出，绝热材料的气孔率或容重确定后，如气孔直径的减小不仅可以提高强度，而且可以降低热导率，增大绝热效果。

7.7 含水率和含湿率

含水率表示绝热材料所含水分的百分数。质量含水率表示材料所含水分的质量与材料干质量之比，体积含水率表示材料所含水分的体积与材料总体积之比。当材料吸水达到饱和状态时的含水率称为饱和含水率。

含湿率表示所含的水蒸气质量占材料干质量的百分数。通常用鲁维士数 L_e（Lewise number）来表征材料的吸水性

$$L_e = a/D \qquad (11.1\text{-}29)$$

式中，a 为材料的热扩散系数（m^2/s）；D 为水蒸气的扩散系数（m^2/s）。

绝热材料吸收水分和湿气后，L_e 增大，导致热导率增大，绝热性能明显降低。因为渗透到绝热材料气孔内水分挤占了相应的空气体积，而水的热导率在常温下约为空气的24倍。对于低温下工作的保冷材料影响更大，因为渗透至材料气孔内的水分要结冰，而冰的热导率比水还要大3倍。通常情况下，具有闭气孔结构一类绝热材料诸如泡沫玻璃等具有较好的憎水性。对于那些具有开口和连续气孔结构的绝热材料，可以通过加憎水剂进行工艺处理，以提高憎水性。

7.8 化学惰性

需用绝热材料保温或保冷的热力设备多为金属材料。金属表面在一定条件下，因发生化学或电化学反应而产生腐蚀或形成腐蚀扩散，因此要求绝热材料具有能减少金属表面腐蚀的化学惰性。其中一个重要指标是绝热材料的 pH 值，即氢离子浓度指数，它是水溶液中氢离子浓度的对数的负值，其范围在 1 至 14 之间。pH 值等于 7 时呈中性，大于 7 时呈碱性，小于 7 时呈酸性。要求绝热材料的 pH 值不小于 7～8。一些常用绝热材料的 pH 值示于表 11.1-12 中。

表 11.1-12 一些常用绝热材料的 pH 值

材料名称	pH 值	材料名称	pH 值
膨胀珍珠岩	7～8	石棉碳酸镁	13
岩棉	7～9	焙烧硅藻土	8
微孔硅酸钙	8～11	水泥泡沫混凝土	12.5
泡沫玻璃	7～8	粉煤灰泡沫混凝土	11.5
玻璃棉	7.5～9	聚苯乙烯泡沫塑料	6.5～7.5

化学惰性的另一涵义是指绝热材料在外界气体或流体的化学腐蚀作用下，不致受到破坏的化学稳定性，它主要与材料的化学成分有关。玻璃纤维和膨胀珍珠岩对酸性腐蚀介质具有一定的抵抗力，聚氯乙烯泡沫塑料既能耐酸、碱，又能耐油，聚苯乙烯泡沫塑料能耐酸、碱和盐介质的侵蚀，但不能经受甲苯、汽油、氯化烃的侵蚀。

由于绝热材料中所含的氯离子、氟离子、硅酸根离子和钠离子易于对诸如核电站热力设备中所用的奥氏体不锈钢材料产生应力腐蚀，因此对用于这种热力设备上的奥氏体不锈钢绝热材料中所含 Cl^-、F^-、SiO_3^{2-}、Na^+ 量应符合式（11.1-30）和表 11.1-13 的要求。

表 11.1-13 离子含量的对应关系

$(Cl^- + F^-)$ ≤	$(SiO_3^{2-} + Na^+)$ ≥	$(Cl^- + F^-)$ ≤	$(SiO_3^{2-} + Na^+)$ ≥
0.002 0	0.005 0	0.009 0	0.050
0.003 0	0.010	0.010	0.060
0.004 0	0.015	0.020	0.18
0.005 0	0.020	0.030	0.30
0.006 0	0.026	0.040	0.50
0.007 0	0.034	0.050	0.70
0.008 0	0.042	0.060	0.90

$$\lg(10^4 y) \leqslant 0.188 + 0.655\lg(10^4 x) \qquad (11.1\text{-}30)$$

式中，y 为测得的（$Cl^- + F^-$）离子含量（%）；x 为测得的（$SiO_3^{2-} + Na^+$）离子含量（%）。

其对应关系见表 11.1-13，同时规定：

（$Cl^- + F^-$）离子含量最高不大于 0.060%。

（$SiO_3^{2-} + Na^+$）离子含量最低不小于 0.005%。

通常，在核电站热力设备奥氏体不锈钢管道上大量使用微孔硅酸钙或者岩棉和矿棉等绝热材料进行保温，因此需在生产工艺流程中增加对原材料和水的净化处理工艺。

8 绝热材料的正确选用和合理应用

8.1 绝热材料正确选用的原则

绝热材料产品的品种很多，技术性能和特点各不相同，价格当然存在很大差别。使用绝热材料的热力装置和设备的工况和对绝热材料的要求也迥然不同，包括使用温度和经过保温或保冷后所要求达到的安全温度，热力装置和设备每次使用的持续时间以及使用寿命，对绝热材料的特殊要求（例如奥氏体不锈钢管道对绝热材料中氯离子、氟离子、硅酸根离子和钠离子含量要求非常苛刻等），环境要求以及用户对绝热材料的费用的承受能力等等，都必须统筹考量。

具体而言，绝热材料的正确选用应遵循以下原则。

① 首先，应注意所选绝热材料的最高安全使用温度应高于热力设备的最高工作温度 50～100℃。

② 根据热力设备能够给予绝热材料的最大绝热厚度尺寸以及最高安全使用温度和通过绝热后必须达到的安全温度等要求，以及根据热力设备热介质向金属管壁的传热系数和绝热结构外表面向周围环境的传热系数等热数据，计算出在工作温区内所选用绝热材料必须具有的热导率随温度变化的曲线值 λ_L，所选绝热材料的热导率曲线值应低于 λ_L 值 20%～30%。

③ 根据热力设备的工况和使用要求，从强度、抗热震性、线收缩率、阻燃或不燃性、吸水率等性能指标选择绝热材料。

④ 根据热力设备能承受的最大荷重，选择绝热材料的体积密度上限值，并应保留 20%以上的余量。

⑤ 根据热力设备绝热工程项目的预算值，从经济性和成本选择相应价格或较高性价比的绝热材料。

⑥ 热力设备对绝热材料的特殊要求和环境要求等，也是选用绝热材料的重要因素。

8.2 绝热材料的最佳绝热厚度计算

遵循绝热材料选用原则初选出候选绝热材料后，还需根据热力设备所在地区四季环境温度、所选绝热材料的产地（因绝热材料体积密度小，运输费用占绝热材料成本相当比例），从绝热材料的安全厚度、功能厚度和经济厚度分别进行计算后，才能最终确定热力设备绝热层的最佳厚度。

8.2.1 安全厚度的计算

对于一些高温设备，有时加绝热层主要是为了防止皮肤烫伤，改善劳动环境条件；在保冷工程中，为防止设备表面凝露，保冷材料的表面温度应高于露点温度。这类由外表面温度确定的绝热层厚度常称为安全厚度，平面壁和圆筒壁的安全厚度为

平面壁 $$\delta=\frac{\lambda(T_1-T_s)}{\alpha_s(T_s-T_e)} \qquad (11.1\text{-}31)$$

圆筒壁 $$\frac{D}{2}\ln\frac{D}{d}=\frac{\lambda(T_1-T_s)}{\alpha_s(T_s-T_e)},\ \delta=\frac{D-d}{2} \qquad (11.1\text{-}32)$$

式中，δ 为绝热层厚度；T_1 为加绝热层前的设备表面温度；T_s 为加绝热层后的设备表面温度；T_e 为环境温度；λ 为绝热层在平均温度下的热导率；α_s 为表面与环境的传热系数；d，D 分别为圆筒壁和加绝热层后的直径。

8.2.2 功能厚度的计算

在管道输送热介质过程中，总伴随有管内介质能量损失，为保证管道末端介质温度，必须对管道加以保温，控制管内介质温降的绝热层厚度为

$$\ln\frac{D}{d}=2\pi\lambda\left[\frac{(\overline{T_0}-T_e)L}{G\,\overline{c_P}(T'_0-T''_0)}-\frac{1}{\pi D\alpha_s}\right] \qquad (11.1\text{-}33)$$

式中，D 为绝热层外径；d 为管道外径；T'_0 为入口端介质温度；T''_0 为出口端介质温度；T_e 为环境温度；$\overline{T_0}$为入口端和出口端介质的平均温度；G 为管内介质的质量流量；$\overline{c_P}$为管内介质在平均温度时的定压比热容；L 为管道长度；α_s 为绝热层表面和环境的传热系数；λ 为绝热层在平均温度下的热导率。

严寒环境中的管道，若介质静止不动，在无热量补充时，经过一段时间，介质温度就会降低，甚至发生冻结，为保证介质不冻结所需的绝热层厚度可按下式计算

$$\ln\frac{D}{d}=2\pi\lambda\left[\frac{\tau}{(G_1c_{P1}+G_2c_{P2})\ln\left(\dfrac{T_0-T_e}{T_F-T_e}\right)}-\frac{1}{\pi D\alpha_s}\right] \qquad (11.1\text{-}34)$$

式中，G_1 为单位长度内介质重量；G_2 为单位长度管道重量；c_{P1}为介质的定压比热容；c_{P2}为管道材料定压比热容；T_0 为介质初温；T_F 为介质冻结温度；τ 为时间。

8.2.3 经济厚度的计算

散热损失一般总是随绝热层厚度增加而减小，但是增加绝热层厚度势必增加绝热工程的投资费用（见图 11.1-21）。为了获得最佳经济效果，绝热层厚度应是图 11.1-21 中年散热损失费用与绝热工程投资的年分摊费用之和最小值时的厚度。这个厚度被称为经济厚度，经济厚度的计算公式如下

平面壁 $$\delta=\sqrt{\frac{B\lambda\tau(T_0-T_e)}{AN}}-\frac{\lambda}{\alpha_s} \qquad (11.1\text{-}35)$$

圆筒壁 $$\frac{D}{2}\ln\frac{D}{d}=\sqrt{\frac{B\lambda\tau(T_0-T_e)}{AN}}-\frac{\lambda}{\alpha_s}\quad \delta=\frac{D-d}{2} \qquad (11.1\text{-}36)$$

式中，τ 为年运行时间；B 为热能价格；A 为绝热层投资费用；λ 为绝热层的热导率；T_0 为平面壁或圆筒壁的表面温度；T_e 为环境温度；α_s 为绝热层外表面与环境的传热系数；N 为年分摊率。

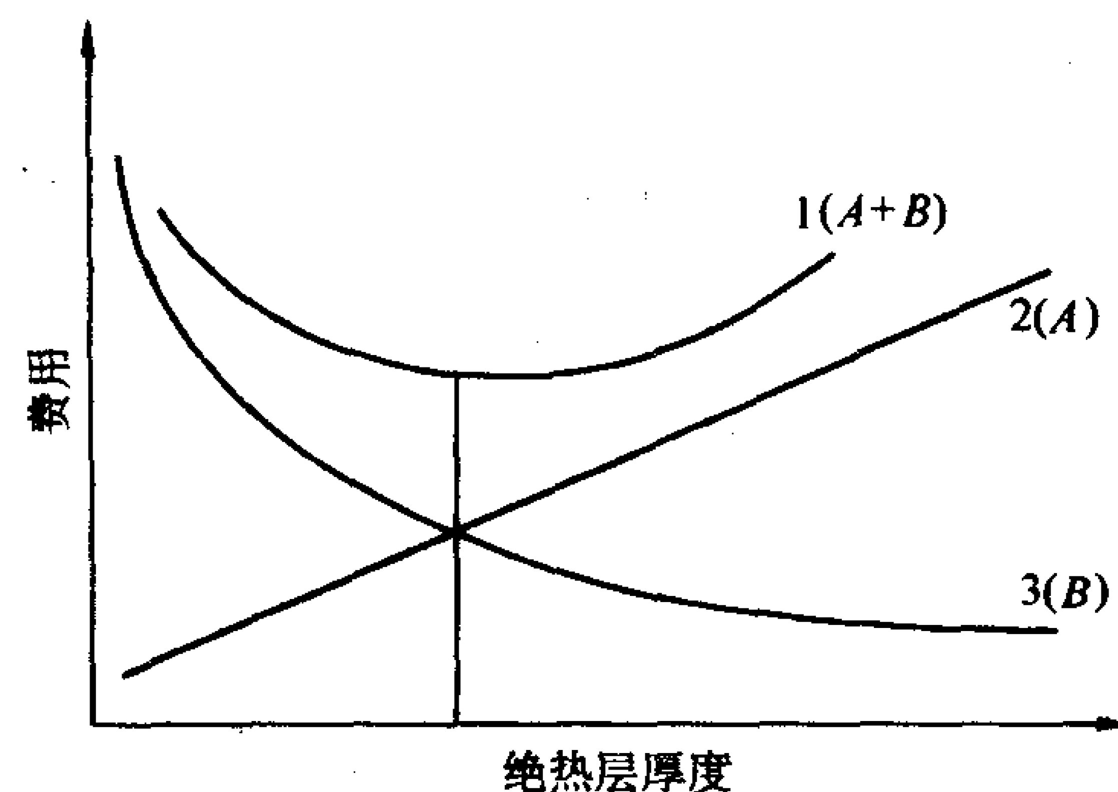


图 11.1-21 绝热层经济厚度示意图

1—总消耗费用；2—投资的年分摊费用；3—年散热损失费用

当工程项目采用贷款，投产后企业按复利偿还时，年分摊率为

$$N=\frac{n(1+n)^m}{(1+m)^m-1} \qquad (11.1\text{-}37)$$

式中，n 为年利率；m 为偿还年限。

8.3 绝热材料的合理应用——复合结构及其实例

绝热效率 η 是评价热力设备绝热层绝热效果的一个重要技术指标，其定义为

$$\eta=\frac{q_0-q}{q} \qquad (11.1\text{-}38)$$

式中，q_0 为未加绝热层前外表面的散热量（热损失）；q 为施加绝热层后外表面的散热量（热损失）。

为了使 η 值最大化，必须对正确选用的绝热材料和绝热层结构进行优化热设计。

从传热学的观点来看，绝热材料的合理应用的基本原理主要是指不同绝热材料热导率和最高使用温度 T_m 的优化复合。一般来说，绝热材料的价格是随着热导率的减小以及最高使用温度的提高而增加的。考虑到热力设备绝热层内有较大的温度梯度，因此应采用几种具有不同 T_m 的绝热材料，根据绝热层内温度梯度，通过控制其厚度，使得每层绝热材料在复合绝热层内处于它的 T_m 之下；另一方面在复合绝热层内不同温区，相应选用热导率具有最小值的绝热材料，从而获得最佳的绝热效果。

热网管道常用的绝热材料有微孔硅酸钙和矿棉毡，一般都是单层绝热结构。但是，这两种材料的热导率在不同温区差别很大（见图 11.1-22）。

图 11.1-22 显示，在 225℃以下，矿棉毡的热导率明显小于微孔硅酸钙绝热材料，在 225℃以上，则后者的热导率明显小于前者，这就为绝热层复合结构的合理应用提供了技

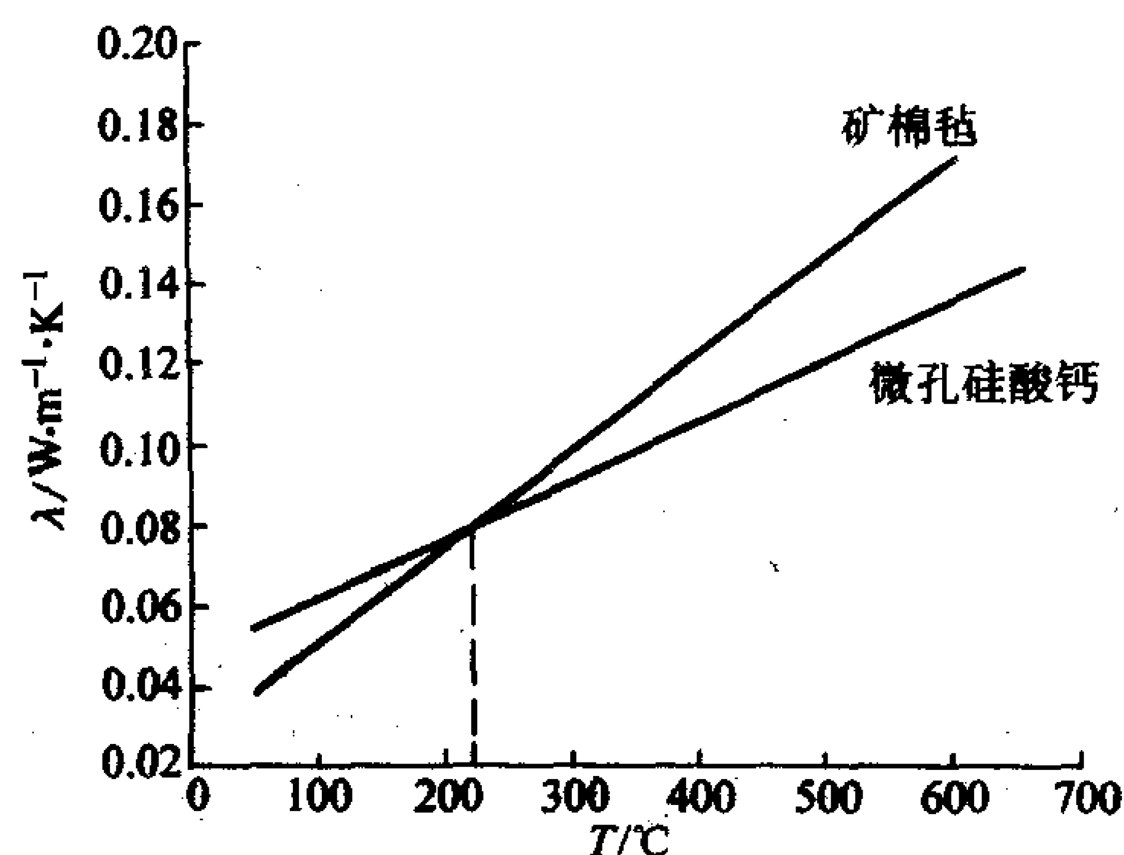


图 11.1-22 矿棉毡和微孔硅酸钙绝热材料的热导率

术依据。

以500℃的热网管道为例，就可根据绝热层的温度梯度，用矿棉毡和微孔硅酸钙组成的复合绝热层进行保温，即在绝热层温度梯度为500～225℃的内层用微孔硅酸钙，温度为225℃以下的外层用矿棉毡，就可取得最高的绝热效率 η。

高温炉窑由于温度梯度更大，这就为绝热层复合结构的热设计提供了更大空间。表 11.1-14 为炉子内壁温度为 1 000℃ 时三种不同绝热层复合结构的绝热节能效果比较。

表 11.1-14 炉子内壁温度 1 000℃时三种不同绝热层复合结构的绝热节能效果比较

参数	炉衬材料及厚度		
	A	B	C
	矿物棉毡 50 mm 硅酸铝纤维 50 mm 高铝陶瓷纤维 50 mm	矿物棉毡 50 mm 耐火隔热砖 230 mm	矿物棉毡 25 mm 耐火隔热砖 114 mm 耐火砖 230 mm
炉内温度/℃	1 000	1 000	1 000
外壁温度/℃	83	83	83
散热/kJ·m⁻²·h⁻¹	2 796	2 796	3 700
蓄热量/kJ·m⁻³	11 051	17 601	69 309
炉衬厚度/m	0.15	0.28	0.369
炉衬密度/kg·m⁻³	165	182	574

表 11.1-14 显示，最佳绝热复合结构方案 A 比方案 C 不仅具有高得多的绝热效率 η，而且炉衬厚度、容重和蓄热量都要小得多，这将大大减少加热炉的蓄热损失，特别是对间隙式加热炉，其节能效果十分显著。

9 绝热材料的新突破——超级绝热材料的研发现状及应用

绝热材料应用的历史几乎与人类历史一样漫长。早期人类利用兽毛与羽绒作为御寒衣被，用多孔的砂土作为烧制古陶、玻璃和炼制铜和铁炉窑的保温，用木屑或疏松软木作为冷藏的保冷等等，其共同特点都是使用自然界的原始物质。真正意义上的绝热材料——人类通过研发并深度加工而成的绝热材料的问世，大约可追溯到 19 世纪初叶。1840 年英国首先发现熔化的矿渣喷吹后可以形成纤维，并开始生产矿棉，但直到 1930～1950 年才开始了矿棉绝热材料的大规模生产和应用。从 19 世纪 90 年代开始，美国就以玻璃制成玻璃纤维，到 20 世纪 30 年代开始用机械方法制造和生产。微孔硅酸钙绝热材料生产始于 20 世纪 40 年代，首先在美国问世。20 世纪 80 年代一种不燃、防火、质轻（$\rho=30\sim40$ kg/m³）且能耐高温的绝热材料——酚醛泡沫问世，这是有机绝热材料一个新的发展。近十多年来，为满足环保需要，国外已研发了多种近似绿色的耐火纤维绝热材料投放市场。这种材料不用黏结剂，从而不会产生烟雾和毒气，能抗霉菌生长和寄生虫侵蚀。其主要成分是碱土金属硅酸铝纤维。众多的传统绝热材料虽各有特点，但唯一的共同点是热导率都大于室温下空气的热导率，即使硬质聚氨酯泡沫塑料室温的热导率接近空气，但随着气孔内所含的氟里昂气体慢慢逸出，其热导率也随之慢慢增大，因此它还不能称为热导率能长久稳定地低于或接近空气的超级绝热材料。

纳米技术改变了传统绝热材料热导率大于空气热导率的现状，使绝热材料绝热性能取得突破性进展，于是新一代绝热材料——纳米孔超级绝热材料问世。早在 20 世纪 40 年代美国 MONSANTO 公司的 Samuel Kistler 首次将纳米孔结构模型在硅气凝胶上变成现实。但直到 20 世纪 50 年代，为满足航天器的绝热要求，由美国 JOHNS-MANVILIE 公司用二氧化硅气凝胶、石棉纤维和有机树脂等首次研制成功热导率小于空气的超级绝热材料——明克（Min-K）材料，并在航天器上获得成功应用，这也是研发纳米孔硅质超级绝热材料的首次成功探索。真空绝热板（VIP）则是另一种热导率明显小于空气的超级绝热材料。随着技术的改进，这两种材料近些年来都取得了不断的发展。

9.1 纳米孔硅质超级绝热材料

用今天的眼光来看，明克材料的不足之处包括可以用人造纤维替代石棉纤维以提高使用安全性，添加少量能反射辐射导热的“挡光剂”，以降低辐射导热因子的贡献，进一步降低材料有效热导率，通过改进配方和工艺，降低成本，降低加热线收缩率，提高使用温度等等。

在此之后，特别是近二十年来，国际上有关纳米孔硅质超级绝热材料的研发十分活跃，进入到了一个新的发展阶段。英国、美国和日本等已申请了多项专利，很多公司都推出了新的系列产品，获得越来越广泛的应用。

纳米孔硅质超级绝热材料的主要组成包括：

① 纳米孔构架材料——硅气凝胶，其 SiO_2 含量约 60%；

② 减少辐射导热因子的“挡光剂”，包括辐射反射型物质如 TiO_2、ZrO_2 等，以及辐射吸收型物质如 Cr_2O_3 等；

③ 提高强度的增强剂物质——无机纤维材料；

④ 改善加热线收缩率和憎水性等的多种添加剂。

纳米孔硅质超级绝热材料的结构，实际上是 2～20 nm 的微粉通过特殊工艺形成网络结构，再聚集到一个纳米到微米尺度的颗粒中，从而形成气孔率达到 90% 左右，气孔尺度达到纳米孔范围——10～100 nm 的纳米孔材料，因此具有非常优异的绝热性能。表 11.1-15 和图 11.1-23、图 11.1-24、图 11.1-25、图 11.1-26 为美国 Microtherm 国际公司生产的 Microtherm 纳米孔硅质超级绝热材料产品（Super G 系列）的主要技术性能指标。这些图表充分显示纳米孔硅质超级绝热材料具有质轻、高效、安全、可靠和无污染等优异的综合性能。

表 11.1-15 超级绝热材料主要性能指标

气孔率	90%
气孔尺度	<100 nm
体积密度/kg·m⁻³	130～240
热导率 /W·m⁻¹·K⁻¹	0℃，0.020
	100℃，0.023
	200℃，0.025
	300℃，0.028
	400℃，0.031
	500℃，0.035
最高使用温度	1 000℃
有机物含量	<1%
比热容 /J·kg⁻¹·K⁻¹	0℃，800
	200℃，900
	400℃，1 000
产品形状	硬质板、可弯曲板或按模具制成的其他形状
阻燃性	不燃

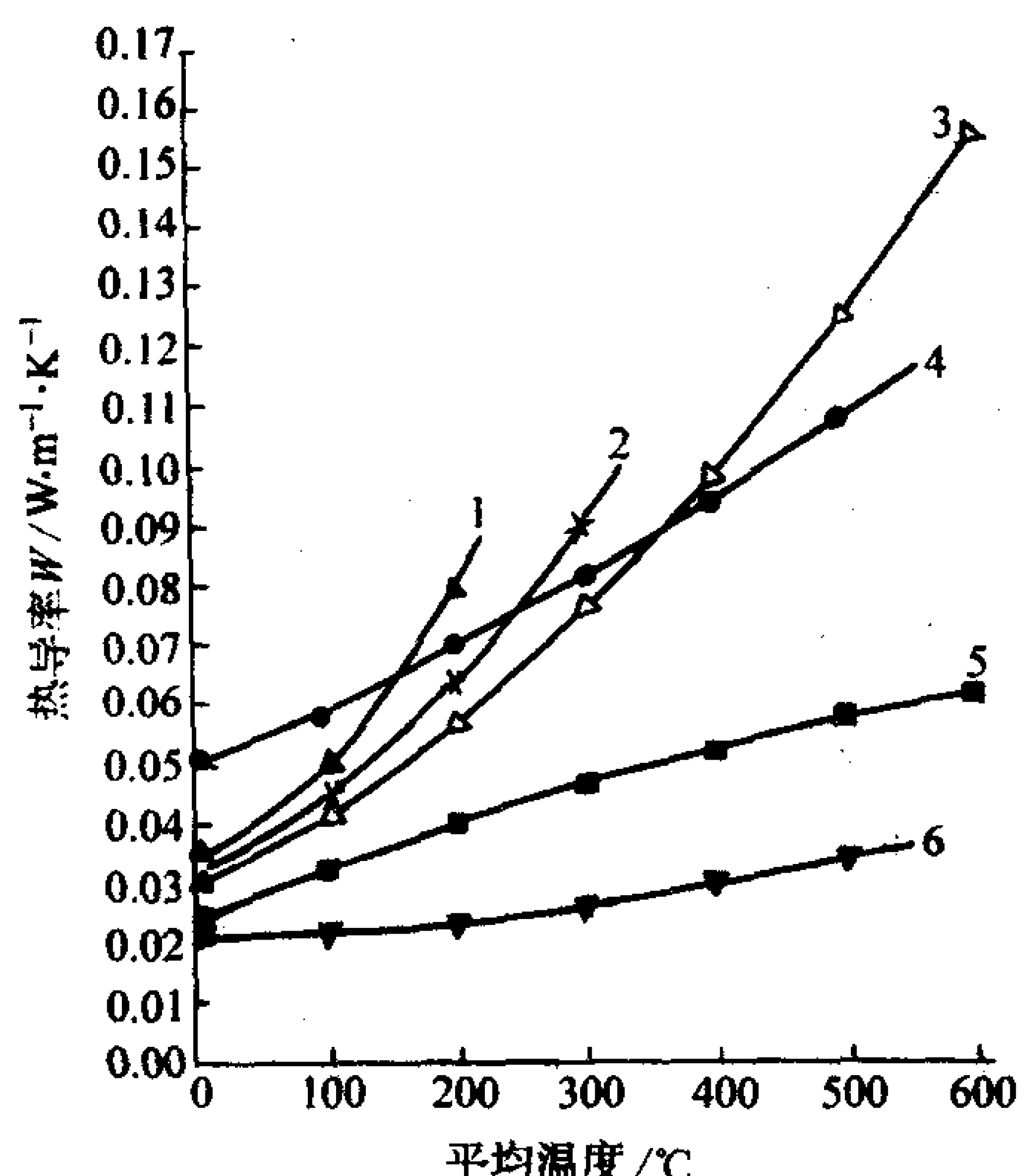


图 11.1-23 纳米孔硅质超级绝热材料与其他绝热材料热导率曲线

1—玻璃纤维；2—矿棉板（100 kg/m³）；3—陶瓷纤维（128 kg/m³）；4—硅酸钙（240 kg/m³）；5—静态空气；6—纳米孔超级绝热材料

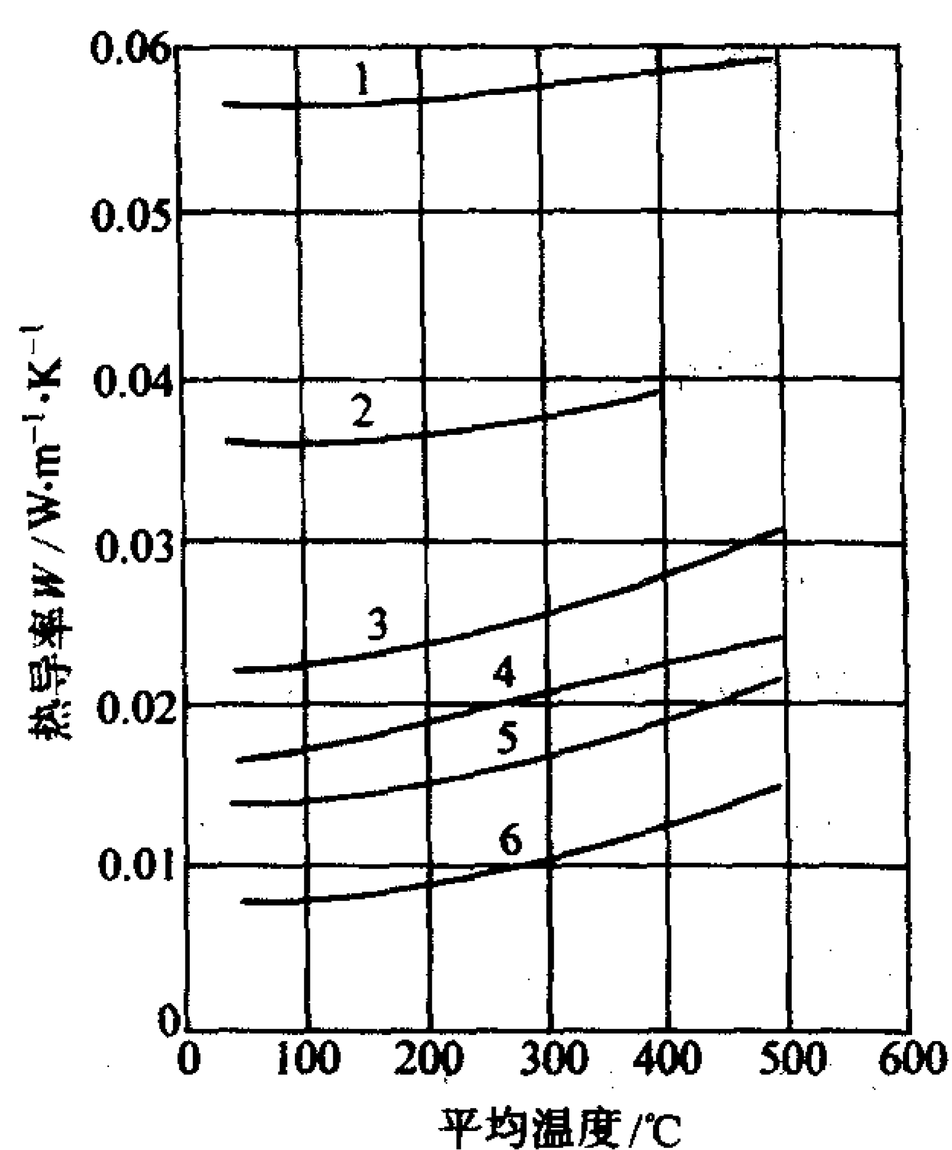


图 11.1-24 纳米孔硅质超级绝热材料在不同气氛下的热导率曲线

1—氢气；2—氦气；3—空气；4—氩气；5—氪气；6—真空

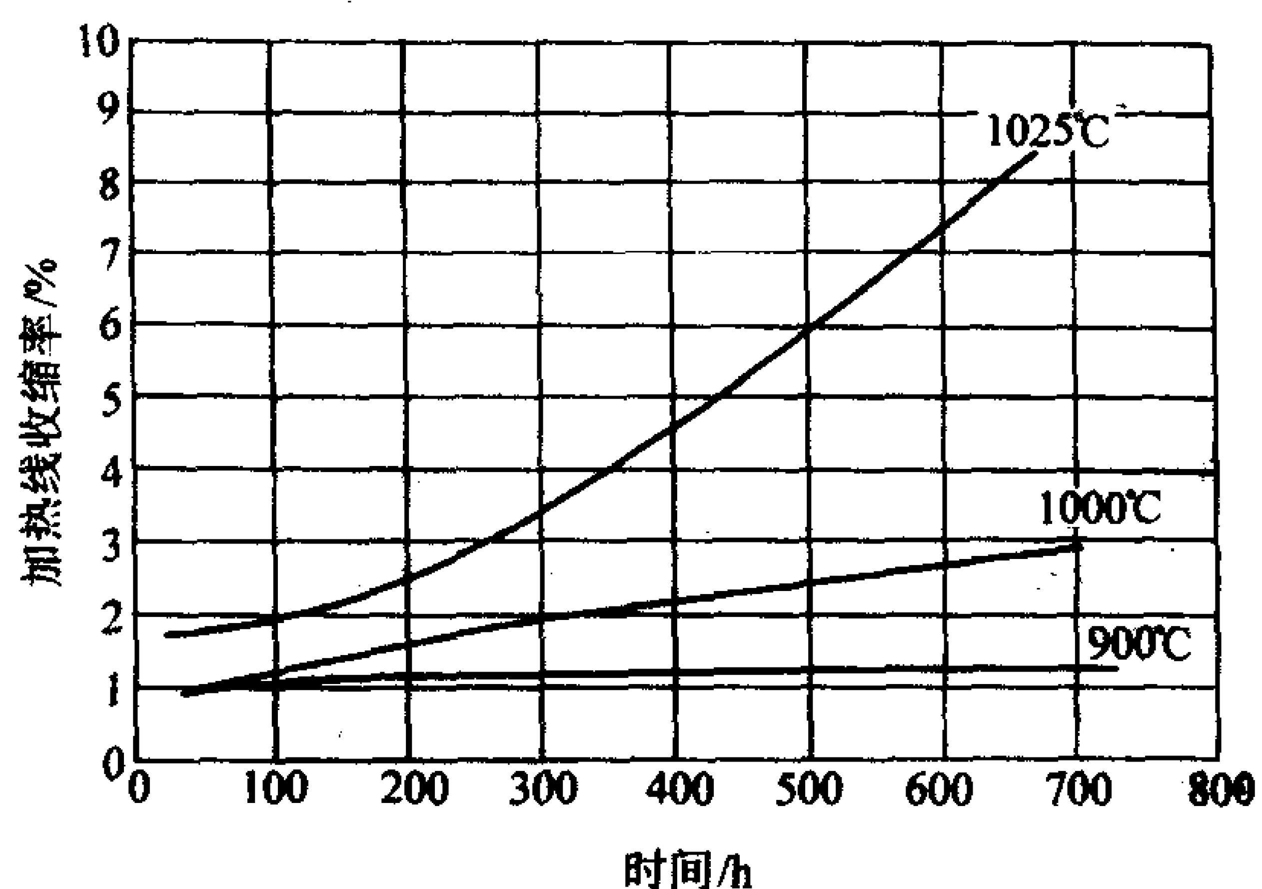


图 11.1-25 纳米孔硅质超级绝热材料加热线收缩率曲线

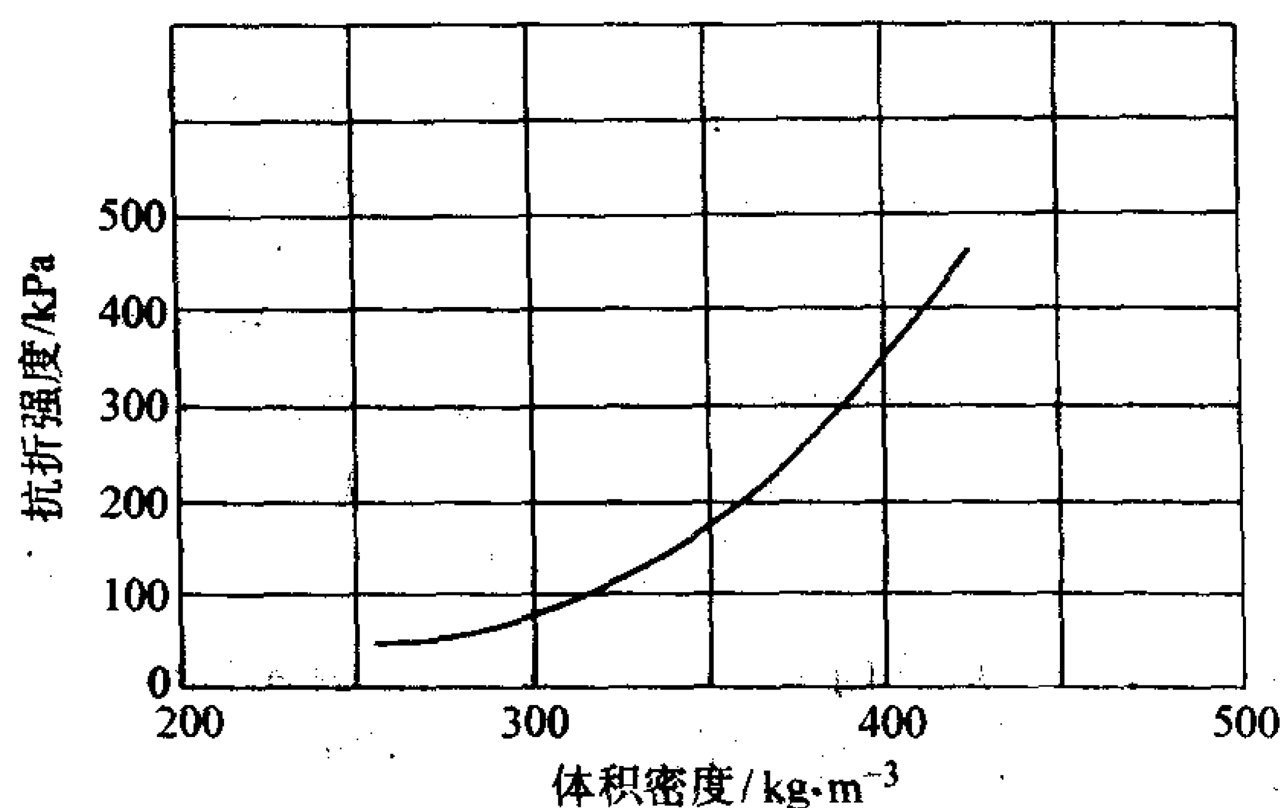


图 11.1-26 纳米孔硅质超级绝热材料的抗折强度随体积密度变化的曲线

9.2 VIP 超级绝热材料

热导率小于空气的另一类超级绝热材料就是真空绝热板（VIP），它是一种复合材料，结构示意图如图 11.1-27 所示。

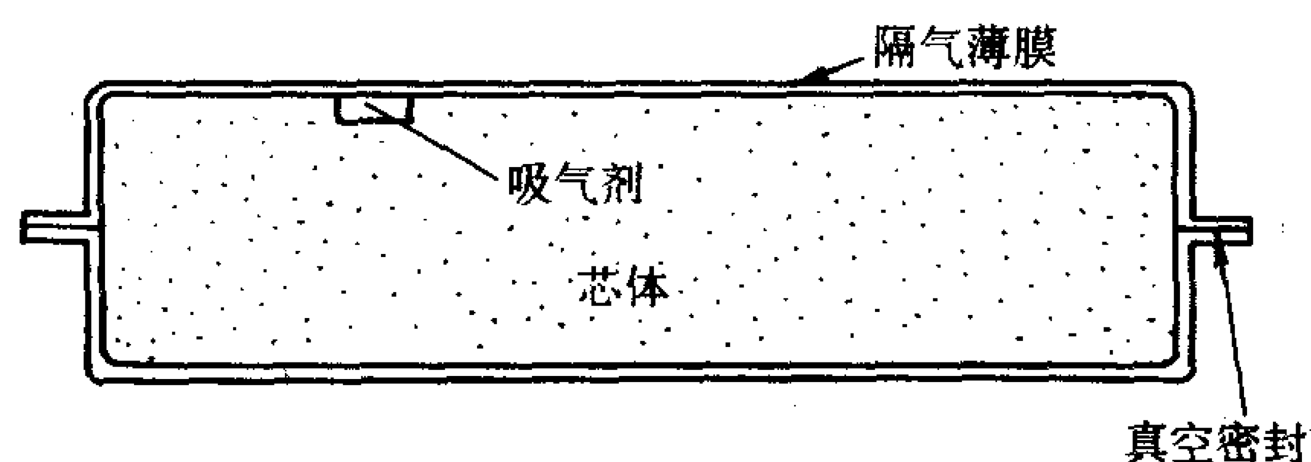


图 11.1-27 VIP 结构示意图

第一代 VIP 是 20 世纪 50 年代发明的，所用芯材主要是粉状或纤维状绝热材料。20 世纪 70 年代发明了以开孔泡沫塑料为芯材的 VIP。1994 年，ICI 公司首先推出了以开孔聚氨酯泡沫为芯材的 VIP。Dow 化学公司研发了以开孔聚苯乙烯为芯材的 VIP，从而使 VIP 的体积密度更小，并降低了价格。

VIP 主要由三部分组成。

① 芯材——热导率低，有一定强度（支撑作用）的高气孔率绝热材料。常用的如聚苯乙烯泡沫、聚氨酯泡沫，当然也可用纳米孔超级绝热材料。

② 隔气薄膜——密封芯材用，通常用铝箔和聚合物薄膜复合而成。为减小上述复合膜中铝箔的热短路效应，杜邦公司新研发了一种不含金属箔的隔气薄膜，绝热效果更好。隔气薄膜除了形成真空腔作用外，还有反射辐射导热的作用。

③ 吸气剂。用来吸收 VIP 抽真空密封时少量进入的气体，以及吸附 VIP 使用过程中芯材可能释放的少量其他气体，以保证 VIP 长期保持较高的真空度。

表 11.1-16 两种不同芯材的 VIP 的物理性能

物理性能	开孔聚苯乙烯泡沫	开孔聚氨酯泡沫
泡沫密度/kg·m⁻³	80	52～58
泡孔直径/μm	10～30	130～170
压缩模量/MPa	—	7～9
抗压强度/kPa	—	230～350
热导率/mW·m⁻¹·K⁻¹	4.8（13 Pa）	7.5（3 Pa）

为了进一步提高 VIP 的绝热性能，美国 NANOPORE 公司利用纳米孔硅质超级绝热材料作 VIP 芯材，开发出了绝热性能极佳的 VIP（见图 11.1-28）。其热导率在真空度为 100 Pa 时仅为 3.6 mW/(m·K)，它的另一个优点是 VIP 中不需加吸

气剂，VIP对真空度的要求也较低，因为芯材本身已是纳米孔超级绝热材料。

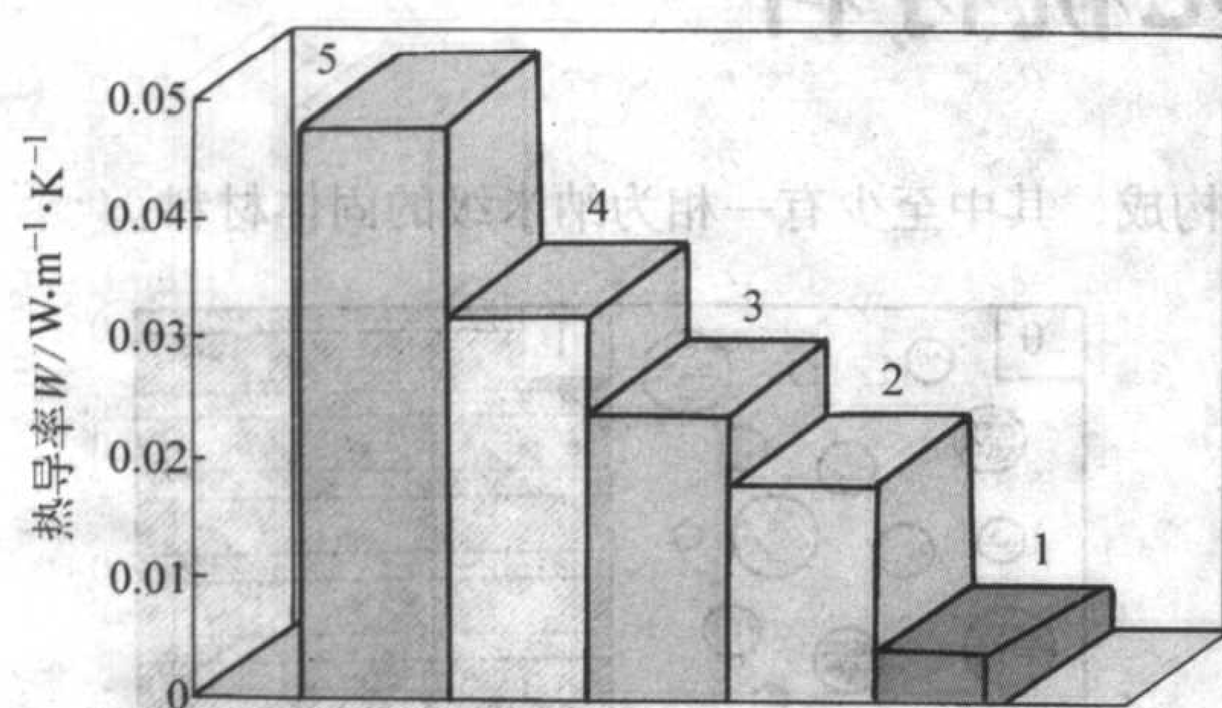


图 11.1-28 纳米孔硅质超级绝热材料作芯材的 VIP 与其他绝热材料热导率比较

1—纳米孔硅质超级绝热材料芯材的 VIP；2—纳米孔硅质超级绝热材料；3—聚氨酯泡沫；4—聚苯乙烯泡沫；5—玻璃纤维

VIP的真空度能否保持直接关系到它的绝热性能的稳定性，也决定了它的使用寿命。VIP芯材使用过程中确实会持续释放少量气体，包括氮气、氧气、水蒸气、氢气、二氧化碳等。因此，在VIP中必须使用能同时吸附这些气体的特殊吸气剂。根据ICI公司对VIP产品连续7年的跟踪测试结果表明，VIP的热导率没有明显增大，据所测数据推算，使用寿命大于15年，这已能满足实际应用的需要。

9.3 超级绝热材料的绝热原理

应用前面论述的绝热材料传热机制和导热因子分析，同样可以对超级绝热材料的导热行为和传热原理作出合理的解释。

纳米孔硅质超级绝热材料的气孔率为90%，其气孔尺度范围为10~100 nm，平均值为55 nm。在0~30℃温区内，空气分子的平均自由程约为60~70 nm。绝热材料的有效热导率λ_e由λ_G、λ_C、λ_R和λ_S导热因子决定，并可做出如下分析。

1）气相热导导热因子λ_G 气相导热是通过气体分子的碰撞实现的，其前提是气体所在的空间尺度必须大于气体分子的平均自由程。纳米孔硅质超级绝热材料的气孔尺度小于或接近空气分子平均自由程，因而气相导热因子趋向于零。

2）气相对流导热因子λ_C 众所周知，决定流体的对流传热能力的一个重要因素是流体所占有的空间尺度。当流体的普朗特数Pr和葛拉晓夫数Gr的乘积不大于1 000时，流体的对流传热趋向于零，即

$$PrGr=\frac{c_P d^3\beta\Delta t\rho^2}{\lambda\mu}\leqslant 1\,000 \quad (11.1\text{-}39)$$

或

$$d\leqslant\sqrt[3]{1\,000\lambda\mu/(c_P\beta\Delta t\rho^2)} \quad (11.1\text{-}40)$$

式中，λ为流体的热导率；c_P为流体的定压比热容；β为流体的体膨胀系数；ρ为流体的密度；μ为流体的黏度；Δt为流体所占有空间的温差。

用上式对超级绝热材料纳米孔中的空气的对流传热能力进行推算，也表明纳米孔平均尺度为55 nm时，空气的对流传热能力即λ_C也趋向于零。在纳米孔内的空气分子处于“静止”状态，导致零对流效应。

3）辐射导热因子λ_R 超级绝热材料由于气孔率高达90%，其纳米孔结构决定了气孔界面或比表面积很大，而硅气凝胶对红外波段的热辐射具有较好的遮蔽能力，起到了“挡光板”的作用。另外，在超级绝热材料中添加了如TiO_2等多种“挡光剂”物质，对辐射导热具有明显的抑制作用。以上因素导致超级绝热材料的辐射导热因子大大减小。

4）固相导热因子λ_S 根据推算，当超级绝热材料的气孔率为90%，纳米孔平均尺度为60 nm时，纳米孔壁厚已小于5 nm，固相导热的“通道”既窄又长，同时，固相导热的载体——声子，将不断遭遇无数界面的阻挡而散射，这都使固相导热因子大大降低，“纳米效应”导致热导率的降低。

以上四种导热因子或趋向于零，或大大减小，使纳米孔硅质超级绝热材料热导率小于空气，因而具有极优异绝热性能。

对于VIP超级绝热材料，由于材料处于真空状态，λ_G和λ_C也趋向于零，如果芯材是纳米孔超级绝热材料，那么它的热导率就更低，可以说是迄今为止绝热性能最优异的绝热材料。

9.4 超级绝热材料的应用

航天器除对使用材料的技术性能有极高的要求之外，还特别要求材料具有尽可能小的质量和体积。同样，新型舰艇特别是潜艇的动力装置和其他热力设备，也都要求质轻、体积小的高效绝热材料，因此纳米孔超级绝热材料首先在军工领域得到了成功应用。随着技术研发的不断进展，纳米孔超级绝热材料的成本不断降低，产品品种不断增多，包括平板、模制哈夫管、异型模制件、贴面增强板和玻纤缝制半硬板等，并且可以用多种机械方法进行加工。因此，目前在发达国家的民用工业部门已开始获得越来越广泛的应用。

相对而言，VIP超级绝热材料的应用，起步较早，涉及面更广。美国、德国、日本、英国等在食品、运输、医疗等部门的冰箱、冷藏车、冷藏船、保温箱、冷热售奶机已应用VIP材料，其中以日本应用VIP材料的量最多，例如日本的夏普公司在冰箱中已大量应用VIP作为绝热材料。其中型号为SJ-WE44B的冰箱，容积440 L，月耗电仅为28度，比同类产品节电50%。美国第二大冰箱厂WhirlPool公司也已使用VIP绝热材料。

我国VIP绝热材料虽然处于研发阶段，但已开始市场启动。中科院兰州物理研究所研发成功了以开孔硬质聚氨酯泡沫为芯材的PU-VIP绝热材料，并已推广到兰州华宇公司进行产业化。上海夏普公司已试产成功VIP产品，伊莱克斯（中国）公司已开始小批量生产一款用VIP绝热材料制作的冰箱。

在纳米孔超级绝热材料研发方面，我国也取得了可喜的进展。同济大学王珏等申请的发明专利的公开说明书中，提出了一种“改性纳米保温材料及其生产工艺”，北京科技大学正在进行将SiO_2气凝胶与超轻的硬硅钙石进行复合的研究，其目标是获取生产成本较低的硬硅钙石复合纳米孔超级绝热材料。

编写：奚同庚（中国科学院上海硅酸盐研究所）
蔡　岸（中国科学院上海硅酸盐研究所）

第2章　纳米无机材料

1　概述

近年来，纳米科技在全世界范围内取得了突飞猛进的大发展，受到各方面的广泛关注。纳米科技的本质在于以单个的纳米颗粒为基础，通过纳米级微观层次上的操作，产生具有特定功能的宏观结构，其最终目标是希望按照人类自己的意志直接操纵单个原子，制造具有特定功能的产品。这一目标的实现意味着人类生产、生活方式将有一个质的转变，其意义极其深远。

作为一门崭新的高技术学科，纳米科技的研究范围很广，涵盖物理、化学、电子、机械制造、生物医学、信息技术、环境工程等多个领域。而纳米材料作为纳米技术的基础和先导，在其中占有重要的地位，是研究的热点之一。

所谓纳米材料就是材料的组成中至少有一相的颗粒至少在一个维度上不大于 100 nm 的材料。虽然纳米材料在自然界和古代社会就已存在（例如动物的牙齿、骨骼，我国古代铜镜表面的防锈层等），但是人类真正对纳米材料进行系统的研究则是近几十年的事。人工纳米微粒是在20世纪60年代初期由日本科学家首先在实验室制备成功。纳米金属固体则首先是德国科学家 Gleiter 在1984年制备成功，他把这种材料称为纳米尺寸材料。1987年美国科学家 Siegel 制备了纳米二氧化钛陶瓷，并将这种材料称为纳米相材料。到1989年，纳米结构材料的概念被正式提出，并很快得到确立和发展。纳米结构材料具有以下三个特征：具有尺寸小于 100 nm 的原子区域（晶粒或相），显著的界面原子数，组成区域间相互作用。

纳米材料之所以在近几十年来在全世界范围内得到迅速发展，其根本原因在于其巨大的潜在应用价值。由于具有小尺寸效应、表面界面效应、量子尺寸效应及量子隧道效应等特性，纳米材料在光学、电学、化学、热学、生物医学等多方面显露出独特的优良性能和十分巨大的应用潜力。例如，有些纳米材料可在物体表面形成一层稳定的薄膜，使油或水无法与材料的表面直接接触，经过这种技术处理过的纺织材料可以防止墨水、莱果汁、酱油等液体的污染；又如，某些纳米材料可杀死癌细胞，有效抑制肿瘤生长，而对正常细胞组织丝毫无损；再如，具有“光催化”特性纳米 TiO_2 粉体，不仅可用于抗菌消毒，还可用于污水处理、空气净化、贵金属回收等多个领域；此外，纳米 Al_2O_3、SiO_2 的悬浮液，可用于高级光学玻璃、石英晶体及各种宝石的抛光；纳米 Si_3N_4、Fe_2O_3 等可作为宽频吸波材料用于飞机、舰船的隐身；将不到1%（质量分数）的超细 Al 或 Ni 粉加入火箭固体燃料中，燃烧效率可提高1倍以上；据估计，碳纳米管材料的硬度是钢铁的100倍、导电性优于铜、导热性优于钻石……所有这些都表明，纳米材料具有广泛的应用前景，有希望满足人类在21世纪对材料越来越高的需求。

依照不同的标准，纳米材料可以分为很多种。不过人们一般都按照其空间维数，将纳米材料分为四类：①零维纳米材料，指在空间三维尺度均在纳米尺度内，如原子簇和原子簇的集合等；②一维纳米材料，指在空间有两维的多层薄膜；③二维的超细颗粒覆盖膜；④三维的纳米块体材料。图11.2-1是这四类纳米材料的结构示意图。而三维的纳米块体材料又可按照组成相的数目分为纳米相材料（nanophase materials）和纳米复合材料（nanocomposite materials）。纳米相材料是指单相纳米颗粒组成的固体，纳米复合材料是指两相或多相构成，其中至少有一相为纳米级的固体材料。

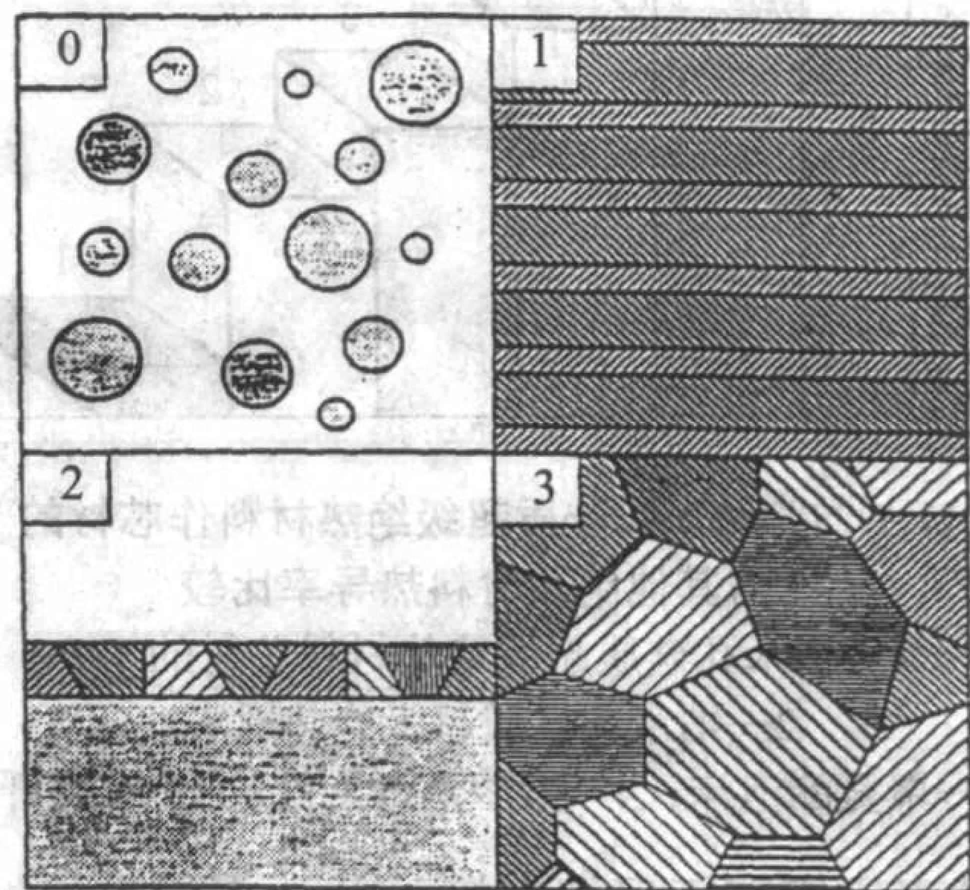


图 11.2-1　四类纳米材料的结构示意图
图中数字代表材料的空间维数

本章中的纳米材料主要是指纳米相材料的一种——纳米无机材料，即平均晶粒尺寸不大于 100 nm 的无机材料或陶瓷。根据前面所述的有关概念可以知道，纳米无机材料属于三维的纳米块体材料，其晶粒尺寸、晶界宽度、第二相分布、缺陷尺寸等都是在纳米量级的水平。

无机材料是人类最早使用的材料之一，在人类发展史上曾发挥重要的作用，现在仍然是人类生活和生产中不可或缺的一种材料。无机材料有许多优异性能，如耐磨损、耐腐蚀、耐高温高压、硬度大、抗老化等，能够在其他材料无法承受的恶劣环境条件下正常工作。但是，随着社会的不断发展，人类对材料的要求越来越苛刻，无机材料的不足便显得越来越明显。比如几乎所有无机材料都是脆性材料，在外力作用下，不发生显著变形即告破坏，这在实际使用过程中很容易造成灾难性的后果，因此在很大程度上限制了其应用范围。除了脆性，无机材料其他一些缺点也很突出，如，烧结温度高、加工困难等。虽然长期以来，科学家们做出了很大的努力，也取得很多成绩，但是，迄今为止，想彻底解决这些问题依然十分困难。

纳米无机材料的出现，为这些问题的解决燃起了新的希望。1987年，德国的 Karch 等人首次报道了纳米无机材料具有高韧性与低温超塑性行为。他们首先将平展的纳米 CaF_2 方形样品置于两块铝箔之间上下加压，结果发现，纳米 CaF_2 由于塑性形变导致形状发生正弦弯曲，并通过塑性流动而成为细丝状。他们还将平均粒径约 8 nm 的 TiO_2 纳米粒子真空压制成纳米无机材料，在180℃下加载1 s，将平板状试样弯曲180°而不发生裂纹扩展。这些研究结果第一次向世界展示了纳米无机材料潜在的优异性能，此后，世界各国对纳米无机材料开展了大量的研究，在制备、结构、性能等方面都获得丰硕的成果。如很多研究结果都证明纳米无机材料粉体的烧结性能极佳，其烧结温度比普通无机材料粉体的烧结温度降低好几百度；有人发现，纳米无机材料的硬度极高，如在100℃下，纳米 TiO_2 材料的显微硬度为 1 300 kgf/mm²，而普通 TiO_2 材料的显微硬度低于 200 kgf/mm²。纳米无机材料在电、光、磁、生物等各方面的性能也显示了独特的性能。如纳米 HAp 材料不仅强度、韧性高，生物活性也高。所有这一切都表明，纳米无机材料是一种有着极诱人前景的新型材料。

纳米无机材料的研究主要包括两方面：纳米无机材料的制备和纳米无机材料的结构、性能分析。

研究较多的一方面是纳米无机材料的制备，包括纳米粉体的合成、素坯的成形及纳米无机材料的烧结等。纳米粉体的合成研究得比较早，主要研究方向有制备方法的探索、粉体粒度及团聚体的控制等。近二十年来，纳米粉体的合成取得很大的发展，出现了大量新工艺、新方法。目前常见的包括气相法中的惰性气体冷凝法、化学气相合成法、激光诱导气相沉积法、等离子气相合成法等，固相法中的高能机械球磨法，液相法中的沉淀法、溶胶－凝胶法、水热法等。利用这些方法，人们可以合成多种晶粒小、团聚少、烧结性能优良的纳米粉体。

获得密度高、气孔小、显微组织均匀的纳米无机材料素坯是成形研究的主要目的。近年来随着纳米无机材料研究的深入，素坯的成形方面也有许多新的进展，干法成形方面，出现了利用包膜技术减小颗粒间的摩擦以提高素坯密度，采用连续加压以控制粉体团聚破碎、晶粒重排等新工艺，特别是在提高成形压力方面发展较快。如利用电磁脉冲等特殊手段，将成形压力提高到 2～10 GPa，从而使素坯的密度可提高到 60%～80% 左右，比普通的等静压成形高出 20%～40%。在湿法成形方面，除了传统的挤压成形、注射成形之外，一些新的成形方法如离心注浆成形、渗透固化、凝胶铸模成形等也得到研究和应用。

烧结一直是纳米无机材料制备过程中最关键也是最困难的一步。和普通无机材料不同，纳米无机材料除了要求有尽可能高的密度，还必须将晶粒控制在 100 nm 之内。经过国内外科技工作者多年的努力，这方面也取得很多突破，特别是在烧结方法和烧结工艺方面的发展更明显。一是在传统的烧结方式如无压烧结、热压烧结等的烧结工艺上有很多创新，如无压烧结中的二步烧结等。二是新的烧结方法也在不断出现，如采用新的加热方式的微波烧结、等离子体烧结、等离子活化烧结、放电等离子烧结和采用新加压方式的超高压烧结、冲击成形、爆炸烧结等。利用这些方法和工艺，目前已经能够获得多种氧化物和非氧化物纳米无机材料。在纳米陶瓷的烧结理论方面也有新的进展，如对扩散活化能的认识、热压烧结时存在的“阈值”的概念、热煅的致密化机制等等。

纳米无机材料研究的另一方面是结构与性能的分析。晶界对于纳米无机材料有特别重要的意义，其结构直接影响到材料的性能，因此成为结构研究的重点。在性能方面，目前研究较多的是力学性能，主要包括韧性、硬度、弹性模量、超塑性等；电学性能方面的研究也较多，如电导性能、介电性能和压电性能等。此外，在生物性能、光学、磁学、热学方面也有一定的研究。虽然这些研究大都还是初步的，但纳米无机材料的优异性能已有所显露，如高硬度、低温超塑性、特殊的阻抗谱、很高的低频介电常数以及很高的生物活性等。

应该承认，由于纳米无机材料的制备依然不很容易，离大规模的工业生产尚存在一段距离，所以到目前为止，纳米无机材料的应用依然非常有限，但其应用潜力是难以估量的。

以上我们对纳米无机材料的概念、产生背景、发展概况作了简要的回顾。在接下来的章节中，我们将依次介绍纳米粉体的制备，纳米无机材料的成形、烧结，以及其结构、性能和应用前景。

2 纳米粉体的制备

2.1 纳米粉体的制备方法及原理概述

纳米无机材料，除了少数例外，绝大部分都要经过粉体制备、成形、烧结三个环节。粉体制备是纳米无机材料制备的第一步。粉体的性能对于下一步成形、烧结都有极大的影响。为了使粉体对材料可能产生的不利影响达到最小，人们提出了“理想粉体”的概念，其特性如下。

① 化学成分的准确配比。不同的化学成分及含量，直接决定了材料的结构和性能。要尽量使成分配比符合化学计量。

② 粉体的纯度高。杂质在很多情况下会严重影响材料的性能，故粉体中杂质越少越好，另外特别要注意避免杂质的局部聚集。

③ 成分分布均匀。不均匀的成分分布会使局部的成分配比偏离平均的配比值，影响烧结及材料的结构、性能。

④ 粉体尽可能具备产品所需物相，并在烧结过程中不发生对产品不利的相变。

⑤ 粉体颗粒小，这是纳米粉体的特点之一。根据 Herring 规则，在相同的烧结温度下，具有不同颗粒尺寸（R_1，R_2）粉体烧结至相同的密度所需时间（t_1，t_2）之间的关系为

$$\frac{t_1}{t_2}=\left(\frac{R_1}{R_2}\right)^n \qquad (11.2\text{-}1)$$

式（11.2-1）表明，颗粒的大小直接影响烧结性能。在一定的烧结温度下，颗粒越小，烧结速率越大。但颗粒细又会造成团聚现象严重、粉体堆积密度过低等缺点，这也是需要注意的。

⑥ 颗粒尺度分布窄。如果颗粒大小分布范围大，不同大小的颗粒在一定温度下烧结速率不同，常常会造成一些区域不致密，同时在烧结过程中，大颗粒常常成为二次重结晶的核，导致个别晶粒的异常长大，影响显微结构及材料性能。从理论上看，单分散的颗粒有助于达到很高的成形密度并在较低温度下获得均匀、致密的材料。

⑦ 无团聚体。团聚体的存在会对材料的制备造成很大不利影响，最主要的是会导致差分烧结。烧结的不同步会致使显微结构中出现裂纹和气孔，造成缺陷。故在粉体制备过程中，希望无团聚体或团聚体强度很低，易于破碎。控制团聚体的形成，是许多纳米粉体制备成功与否的关键。

具备以上全部特性的粉体就称为“理想粉体”。必须指出：在目前的条件下，要同时实现“理想粉体”的全部特性还是很困难的。因此，在实际工作中，常常需要针对某一具体体系的实际要求有所侧重，使粉体能尽量满足最主要的需要。

自从 1981 年德国的 Gleiter 采用惰性气体冷凝法制备出纳米尺寸的金属颗粒以来，纳米粉体的合成已取得了很大的发展，涌现出大量的新工艺、新方法。这些方法依据不同的标准，可分为多种。如根据纳米粉体制备是“由粗而细”还是“由细而粗”可分为粉碎法和构筑法；根据粉体制备过程有无化学反应，可分为物理法和化学法；而一般人们更多地根据反应主要在气体、液体或固体中进行，将这些方法分为气相法、液相法和固相法等等。事实上，各种方法之间的界限并不总是十分清晰，有时候可能是相当模糊的。很多方法都不单纯地属于气、液、固相法中的某一种，而是几种方法的混合或组合。

2.2 气相法

气相法是通过颗粒从蒸气相中成核生长制备材料粉体的一类方法。这类方法同样可依据不同标准分成很多种。如依据加热的方式，可分为电阻加热法、激光加热法、高频等离子体加热法、电子束加热法、通电加热法、微波加热法等；依据制粉过程中有无化学反应，可分为物理气相沉积（PVD，physical vapor deposition）和化学气相沉积（CVD，

chemical vapor deposition）等。也有人将气相法分为蒸发-沉积、气相-气相反应、气相-液相反应、气相-固相反应等。

气相法是最早用于纳米粉体制备的方法之一，较多地应用于非氧化物纳米粉体的制备，如 SiC、Si_3N_4 等，也可用于纳米氧化物的制备。与其他方法相比，气相法最大的优点是容易获得粒度细、团聚少、纯度高、性能优良的纳米粉体，缺点是设备昂贵，产率低，成本较高。

2.2.1 蒸发-沉积

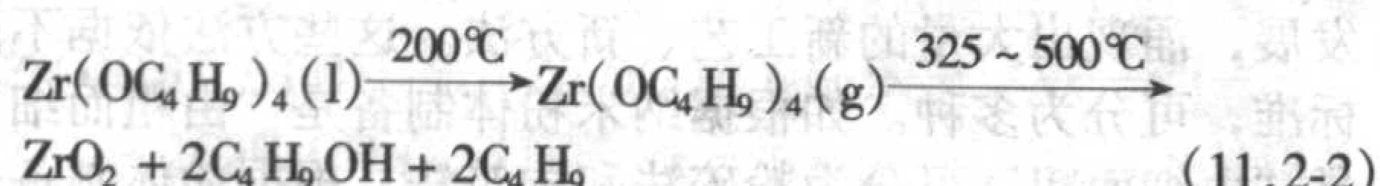
蒸发-沉积制粉是一种很古老的技术。在我国古代，人们收集蜡烛燃烧的烟尘来制造精墨，用的就是原始的蒸发-沉积技术。现代的蒸发-沉积法，是在真空或低压的惰性气体中加热金属原料，使其蒸发成气态，再冷凝成粉体。

蒸发-沉积也是最早用于纳米粉体制备的方法之一。1984 年，Gleiter 教授采用惰性气体气相沉积和原位加压成形法，制备出了具有清洁界面的 Fe、Pd 等纳米晶金属材料。但在制备纳米陶瓷粉体时，很少直接用陶瓷材料作原料加热蒸发，而是先制备出相应的金属粉体后，再通入反应气体，产生气-固反应，获得所需的粉体。如 Sigel 等人曾利用这种方法，制备纳米 Ti 颗粒，然后通入氧气进行氧化，获得性能优良的纳米 TiO_2 粉体。Sigel 等人采用的是电阻加热法，该法制粉存在产量低、洁净度不高等缺点，因此人们又发展了许多新的加热方法，不仅可以只对需要蒸发的材料选择性加热，还可使材料在反应的气氛如氧气、氨气中蒸发，从而可以很简便地获得更多类型的纳米粉体，如纳米 TiN、AlN、Al_2O_3、ZrO_2 等。

2.2.2 气相反应

气相反应即是 CVD 法，是在无机粉体制备中应用最普遍的气相法之一。在原理上，气相反应大多可看作是一个热化学气相反应和形核生长的过程：在远高于热力学计算临界反应温度条件下，反应产物蒸气形成很高的过饱和蒸汽压，使得反应产物自动凝聚形成大量的核。这些核在加热区不断长大聚集成颗粒。在合适的温度条件下会晶化成为微晶。随着载气气流的输运和真空泵的抽送，反应产物迅速离开加热区进入低温区，颗粒生长、聚集、晶化过程停止，最后进入收集室收集起来，就可获得所需的纳米粉体。气相反应法制备纳米粉体，有利于获得最佳工艺条件，并达到纳米粉体组成、形貌、尺寸、晶相等的可控。

气相反应包括气相分解与气相-气相反应两类。气相分解法较适合于制备单组分粉体。由于一种原料中已包含产物所需的所有组分，加热使原料分解即可获得所需纳米粉体。如采用锆的丁醇气相分解制备纳米 ZrO_2，其过程可表示如下



$$Zr(OC_4H_9)_4(l) \xrightarrow{200℃} Zr(OC_4H_9)_4(g) \xrightarrow{325\sim500℃} ZrO_2 + 2C_4H_9OH + 2C_4H_9 \qquad (11.2\text{-}2)$$

所得 ZrO_2 粉体颗粒仅为 3 ~ 5 nm。

气相-气相反应的应用范围则要大得多。广泛地应用于碳化物、氮化物纳米粉体的制备，也可用于制备氧化物及复合物纳米粉体。在制备 SiC、Si_3N_4 纳米粉体时，一般是以硅卤化物和硅烷类物质如 $SiCl_4$、SiH_4、$(CH_3)_2SiCl_2$、$Si(CH_3)_4$ 等作为主要的硅源（后两者同时含有硅源和碳源），碳源、氮源一般选用 CH_4、C_2H_2、NH_3、N_2 等。在制备氧化物纳米粉体时，常用卤化物作为原料。图 11.2-2 是气相反应所得纳米 SiC 的显微结构照片。

下面介绍的是两种目前发展较快的气相反应技术。

(1) 等离子气相合成法（PCVD 法）

PCVD 法是近年来气相法制备纳米陶瓷粉体的主要手段之一。它是采用电子冲击法、光电离法、射线辐照法等手段人工获得等离子体，再利用这些等离子体对通过的气体进行加热、促使反应进行的一种方法。它具有高温、急剧升温和快速冷却的特点，并可根据需要改变气体种类形成不同气氛的等离子态，且容易实现规模化、自动化。因此在多种氧化物、氮化物、硼化物、碳化物、硫化物、硒化物和金属纳米粉体的制备中都得到应用。

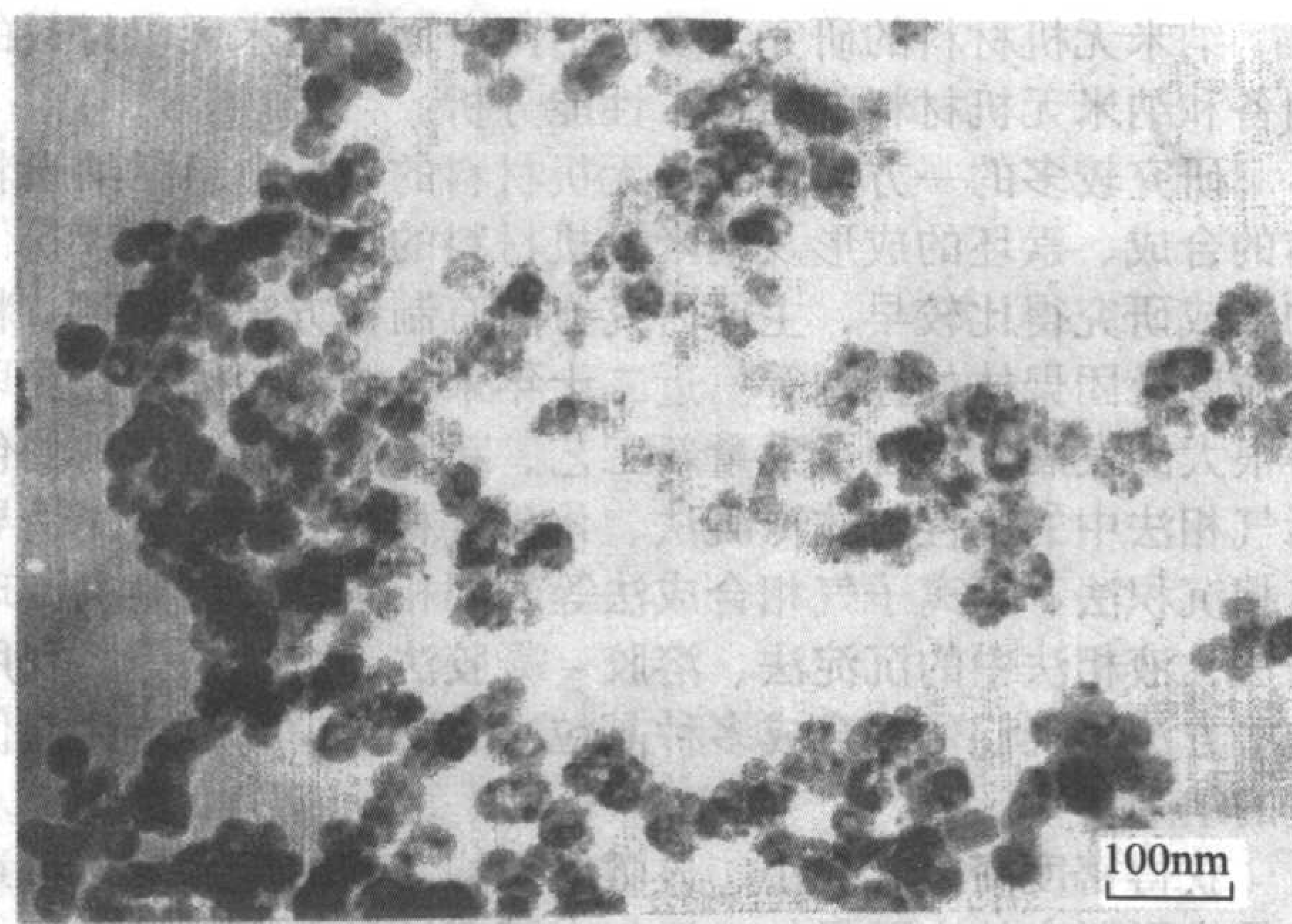


图 11.2-2 CVD 法制备纳米 SiC 的 TEM 照片

(2) 激光诱导化学气相沉积法

另一种近年来发展十分迅速的气相-气相反应法是激光诱导化学气相沉积法（LICVD，laser induced chemical vapor deposition）。其基本原理是：利用反应气体分子对特定波长激光束的吸收，引起反应气体分子发生光解、热解等化学反应，在一定反应条件下，使反应产物成核长大，获得纳米颗粒。实验中最常使用的是连续波 CO_2 激光器（波长 9.2 ~ 11.0 μm），加热速率可达 $10^6 \sim 10^8$ ℃/s，加热时间约为 10^{-4} s。加热速率快，高温驻留时间短，冷却快，可以获得均匀超细、最低颗粒尺寸小于 10 nm 的粉体。同时，由于反应中心区域与反应器之间被原料气隔离，污染小，能够获得稳定质量的纳米粉体。该方法还可用于纳米单分散粉体的制备。如 Luce M 等人利用这种方法，获得晶粒约 30 nm 的单分散 SiO_2。图 11.2-3 是 LICVD 制备纳米粉体工艺的示意图。

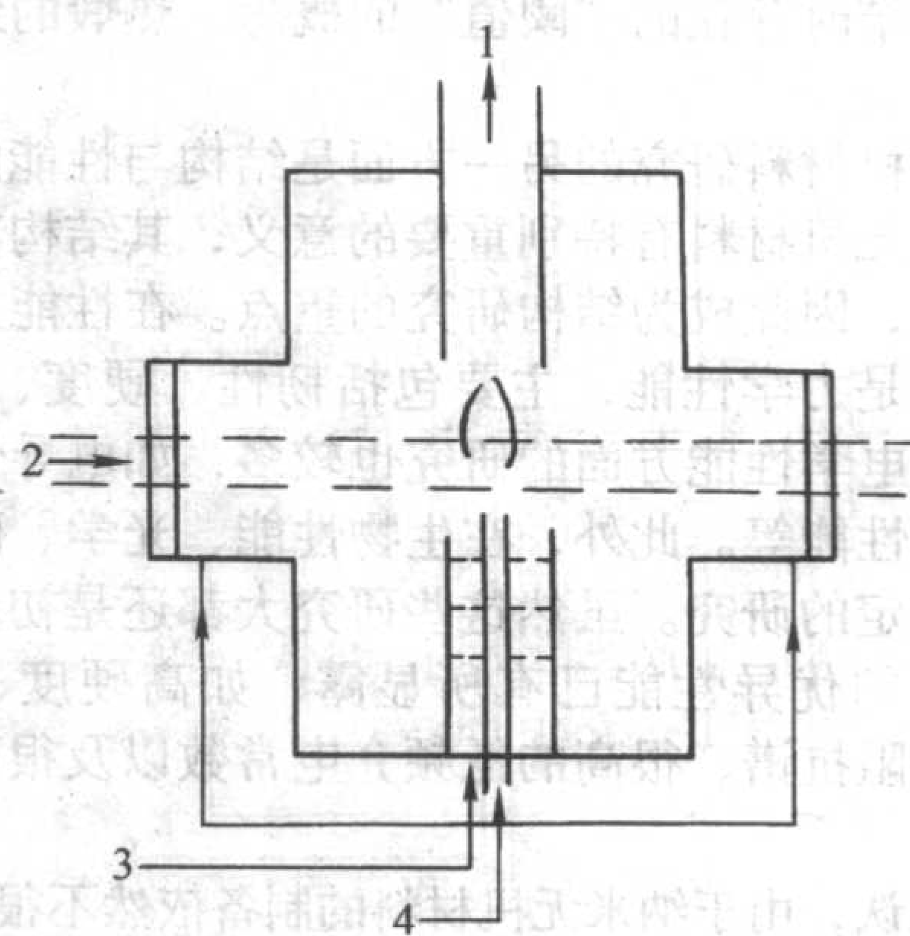


图 11.2-3 LICVD 制备纳米粉体示意图

1—粉体收集；2—激光束；3—Ar 气；4—$SiH_4 + CH_3NH_2$ [$+ C_2H_2 + NH_3$]

2.2.3 气-液反应

有人认为，气－液反应在粉体制备方面很有潜力。但到目前为止，该法的应用并不普遍。在纳米粉体的制备方面，最常见的例子是在某些液相法制粉的过程中，将氨气通入液体表面使反应均匀地产生。另外一种技术是所谓的喷雾燃烧法（atomizing－combustion）。该法是在金属雾化制粉的基础上，将熔融金属高效雾化后于燃烧室内氧化燃烧，导致液雾

的强烈挥发，以及在高速飞行过程中的再雾化和表面氧化膜的快速剥离，因而可迅速获得高纯纳米级金属氧化物粉末。用此新工艺，已成功地制备出 Bi_2O_3、SnO_2、In_2O_3 纳米级氧化物粉体。

2.2.4 气-固反应

气-固反应也是最古老的制粉方法之一，在非氧化物的制备上的应用已有上百年历史。主要分两种：一是金属粉末的直接氮化或碳化；二是氧化物粉体的碳热还原形成氮化物或碳化物。在这两种方法中一般都以氮气或氨气为反应气体。

气-固反应最近也被用于纳米粉体如 TiO_2、ZnO 的制备。如前面提到的 Sigel 等人制备纳米 TiO_2 的过程中其实就包括气－固反应。最近，高濂等利用这种方法，获得纳米 ZrN、GrN、TiN、NbN 等一系列纳米氮化物粉体。他们的基本做法是：先采用湿化学法如单组分沉淀法制备出纳米氧化物前驱体，烘干、煅烧后，放入氨气中，在一定温度下氮化，最后获得粒径很细的纳米氮化物粉体。与其他气相法相比，该方法具有设备简单、氮化温度低、反应时间短、产品纯度高等优点。图 11.2-4 是这种方法所制备的纳米 TiN 的显微结构照片，氮化温度为 1 100℃，粉体粒径 70 nm 左右。

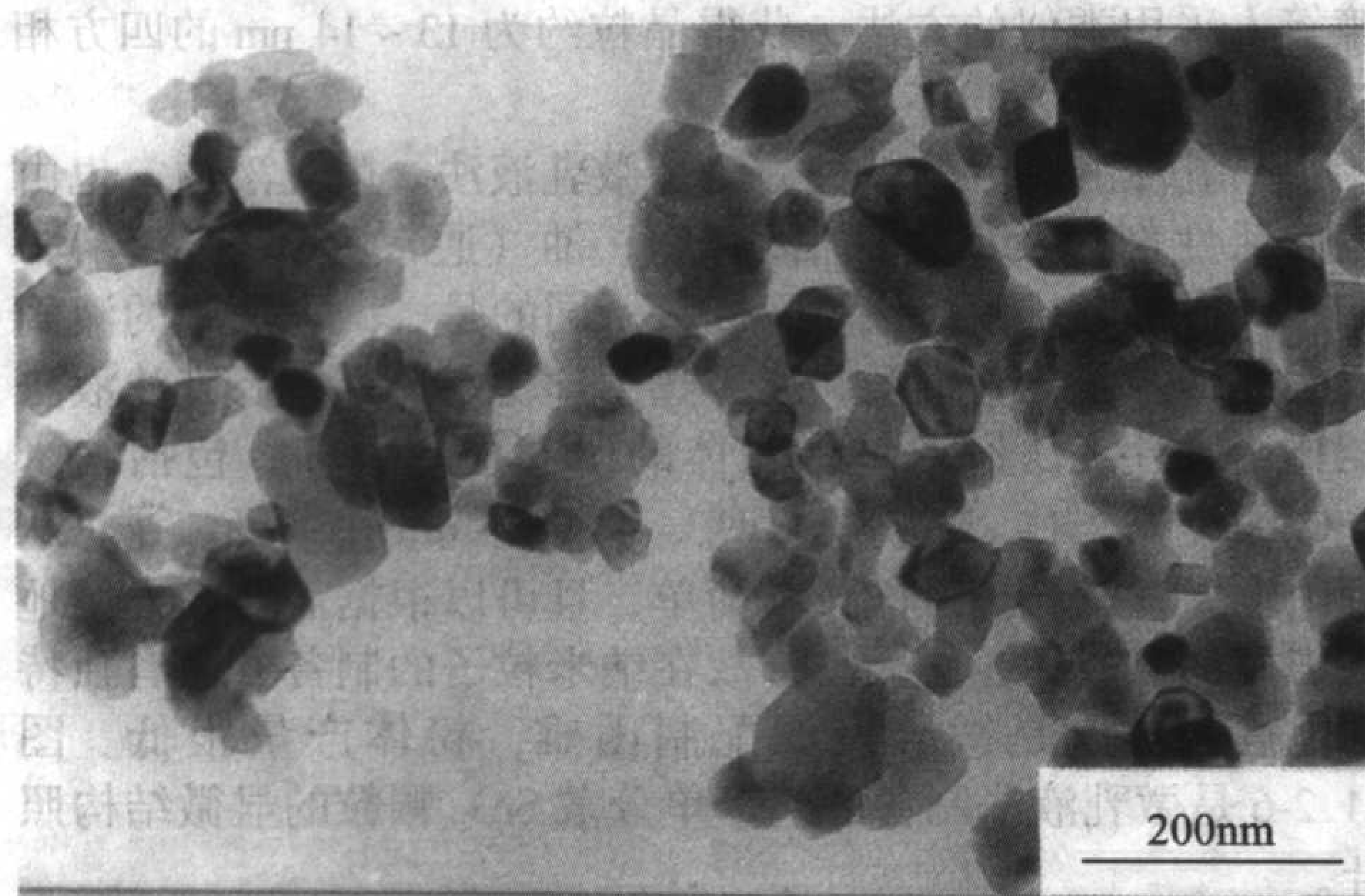


图 11.2-4 气-固反应所制备的纳米 TiN 的 TEM 照片

2.3 液相法

液相法是化学法的一种，其特点是原始组分以均相的溶液状态存在，通过一定的途径使溶质与溶剂分离，得到所需组分的前驱体，再经过热分解后得到最后的纳米粉体。与气相法相比，液相法具有合成温度低、设备简单、易操作、成本低等优点，是目前实验室和工业上广泛采用的制备纳米粉体的方法。

液相中生成固相微粒一般由成核、生长、聚结、团聚等过程组成。在整个成核和生长过程中，液相内和析出物相应的物质的浓度是变化的，一般可分为三个阶段。在第一阶段，浓度尚未达到成核所需最低过饱和浓度，溶液中无核生成；第二阶段是成核阶段，液相中溶质浓度超过成核浓度，核开始形成；第三阶段是生长阶段。为了从液相中析出颗粒细且大小均匀的纳米颗粒，应注意控制两点：一是在第二阶段必须使成核速率尽可能高，以便获得尽可能多的核；二是在第三阶段必须使浓度始终低于最低过饱和浓度，以免引起新的核生成，同时又必须使浓度保持在饱和浓度以上，以便使已形成的核同步长大，并在生长过程中不再有新核形成，直至生长过程结束。当然，这是一种理想状态，实际制备中很难完全控制。一些研究者发现，伴随成核和生长过程另有聚结过程（clustering）同时发生，即核和微粒或微粒相互合并形成较大的整体粒子或多孔粒子聚结体。事实上，聚结过程在纳米颗粒的制备中是极常见的现象，如在共沉淀法制备纳米 ZrO_2 的过程中经常出现。微粒聚集取决于“溶合”的速率，所谓“溶合”就是当小粒子聚结到大粒子上之后，通过表面反应、表面扩散或体积扩散而与大粒子结合成一体。若“溶合”反应足够快，即“溶合”反应所需时间小于微粒相邻二次有效碰撞的间隔时间，则通过聚结可形成一个较大的整体粒子；若只在粒子间相互接触处局部“溶合”，则形成一个大的多孔粒子聚结体，或形成网络状的分形结构（fractional structure），后两种情况也可看作是团聚过程。

常见的液相法有沉淀法、溶胶－凝胶法、醇盐水解法、水热法、电解法、乳浊液与微乳液法等等，这些方法还可再细分为许多种。另一方面，随着纳米粉体制备工艺的发展，各种新技术的不断采用，从这些方法中还衍生出许多新的方法。如沉淀法中，在沉淀过程中使用超声处理或微波处理，便产生了很多新的特性，形成超声沉淀法或微波沉淀法，等等。这些方法还在不断发展之中。这里不一一叙述。

2.3.1 沉淀法

沉淀法是一种最简单有效的制备纳米粉体的方法。该方法通过向包含有一种或多种阳离子的盐溶液中加入适当的沉淀剂（如 OH^-、CO_3^{2-}、$C_2O_4^{2-}$、SO_4^{2-} 等），形成不溶性的氢氧化物或碳酸盐、草酸盐、硫酸盐等沉淀物从溶液中析出，经过滤、离心等方法从溶液中分离出来后，再经烘干、煅烧等工艺获得最后的纳米粉体。沉淀法制粉过程的影响因素很多，如沉淀剂的浓度、滴加方式，溶液的浓度、温度，以及气氛、搅拌速率等等，因此在严格的意义上讲沉淀过程的控制并不容易，但由于这种方法工艺简单、设备非常便宜，所得粉体的性能良好，因此被广泛地应用。根据沉淀的工艺过程的不同，沉淀法又可分为单组分沉淀、共沉淀、分步沉淀、沉淀混合、均相沉淀、水解沉淀等多种。下面介绍常见的几种。

（1）单组分沉淀法

单组分沉淀法是最简单的一种沉淀法。这种方法制备材料粉体时只有一种阳离子从溶液中沉淀出来。在工业上，该方法被广泛地用于制备高纯度单组分氧化物如 Al_2O_3 等。在纳米粉体的制备上，该方法也经常应用于纳米氧化物的制备，如纳米 TiO_2、Al_2O_3、ZrO_2 等。

（2）共沉淀法

共沉淀法是目前应用最广泛的一种湿化学法。其基本原理是在多种阳离子的溶液中加入沉淀剂，使所有的离子同时完全沉淀，以达到组分均匀混合的目的。根据沉淀物是否为单一化合物，共沉淀法又可分为单相共沉淀和混合物共沉淀等。为了确保不同离子同时沉淀以达到均匀的目的，一般多采用“反滴定”工艺，即将含多种阳离子的溶液滴加入沉淀剂溶液中。现在利用共沉淀法制备的纳米粉体种类非常多，如纳米 ZrO_2（3Y）、$CaTiO_3$、PZT、ITO、YAG、$PbTiO_3$、$LaAlO_3$ 等等。

（3）均相沉淀法

在一般的沉淀法制备纳米粉体时，通常很难控制溶液中的沉淀均匀、平衡地产生。如果通过控制反应条件均匀、缓慢地变化（如在以尿素为均相沉淀剂时，可于不断搅拌下逐渐升温，随着尿素的慢慢分解，OH^- 离子缓慢释放），使沉淀过程在整个溶液中均匀地进行并处于基本平衡状态，就有可能获得形状均匀、大小差不多的单分散颗粒。这种沉淀法称为均相沉淀法。均相沉淀法最早多用于制备球形或单分散颗粒粉体。近年来，这一方法也被用于制备纳米粉体，包括纳米 ZrO_2、SiO_2、ZnO、NiO、Mn_2O_3、Y_2O_3 等。其特点是反应过程易控制，所得纳米粉体较均匀或接近于球形单分散，图 11.2-5 是以 $Y(NO_3)_3$ 为原料，以尿素为沉淀剂制备的纳

米单分散 Y_2O_3 颗粒的显微结构照片，晶粒大小约 32 nm。

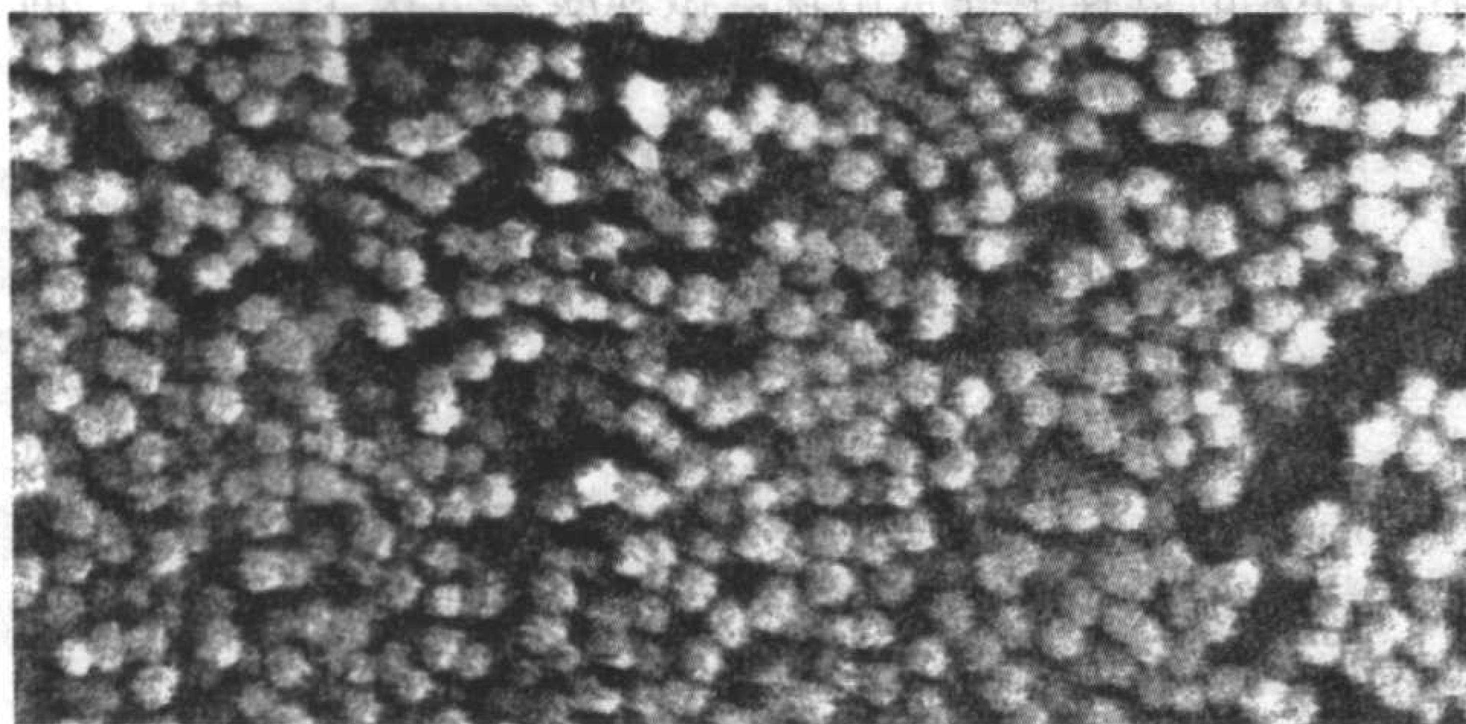


图 11.2-5　纳米单分散 Y_2O_3 的 SEM 照片

2.3.2　溶胶－凝胶法

溶胶－凝胶技术是指金属有机或无机化合物经过溶液、溶胶、凝胶而固化，再经热处理而转化成氧化物或其他化合物固体的方法，广泛地用于制备块状、纤维、薄膜及粉体材料。近年来也被用于纳米粉体的制备，并取得很大进展。溶胶－凝胶法制备材料的具体技术或工艺相当众多，根据原料的种类可分为有机途径和无机途径两类。有机途径是以金属有机醇盐为原料，通过水解和缩聚反应而制得溶胶，并进一步缩聚而得到凝胶。无机途径是以无机盐为原料，先制备溶胶（一般有先在溶液中形成沉淀后再将沉淀解凝和控制溶液中沉淀不发生两条途径），再经物理或化学途径，完成溶胶-凝胶的转化，最后烘干、煅烧，得到所需粉体。溶胶-凝胶法的突出优点是可容纳不溶性或不沉淀组分，将多种组分非常精确地混合均匀，从而对合成粉体的化学成分进行严格控制。

在溶胶-凝胶法中，Pechine 法，又称柠檬酸盐凝胶法，是应用较广泛的一种。常用于钛酸盐或其他盐类的纳米粉体制备。由于柠檬酸络合剂并不适合于所有金属离子，因此一些新的络合剂如单元羧酸和有机胺也开始得到应用。如王宏志等人以硝酸铝为原料，加入丙烯酰胺单体，*N*，*N'*-二亚甲基双丙烯酰胺网络剂和过硫酸铵引发剂，在 80℃下聚合得到凝胶，1 100℃下煅烧获得粒径约 10 nm 的纳米 α-A_2O_3 粉体。

2.3.3　醇盐水解法

醇盐水解法是利用一些金属有机化合物能溶于有机溶剂和遇水反应的特性制备陶瓷粉体。由于金属醇盐试剂纯度高，故能制备纯度很高的粉体。一般情况下，由于醇盐都对水气十分敏感，大多数与水一接触就迅速水解并凝聚成很小的颗粒，所以在反应未得到控制时，所得粉体很容易形成严重的团聚。该方法的关键在于如何控制金属醇盐的水解过程。如果水解过程能受控地进行，可获得单分散、无团聚的理想粉体。不过，虽然从有机合成的角度看，几乎周期表中所有的金属元素都能合成醇盐，但由于金属醇盐原料价格较高，来源困难，使该方法的实际应用受到限制。

醇盐水解法在纳米粉体特别是纳米氧化物粉体的制备方面应用较广。严格控制醇盐水解的条件如反应物浓度、pH 值、反应时间、溶剂等，还可获得普通液相法难以制备的纳米单分散粉体，如 TiO_2、SiO_2 等。有时候，还可将醇盐水解法与其他方法结合起来，以取得更好的效果。

2.3.4　水热法

水热法，又名热液法，是指在密封的压力容器中，以水为溶剂，在温度为 80～400℃，压力从大于 0.1 MPa 直至几十到几百兆帕的条件下，使前驱物反应和结晶，获得粉体颗粒。自 1982 年开始用水热法制备超细粉体以来，该法在国际上得到广泛的重视，被用于多种纳米氧化物粉体的制备，也可用于非氧化物如 ZnS 和盐类如 $BaTiO_3$、(Zr，Sn) TiO_4 的制备。水热法的优点是能直接制得结晶良好的粉体，不需高温煅烧处理，避免了在此过程中可能形成的粉体硬团聚。通过调整水热工艺参数，可实现对粉体粒径、晶型等特性的控制。水热法最近的发展是采用其他溶剂代替水，以制备一些特殊的非氧化物纳米粉体，如 GaN 等。

水热法的主要缺点是：对设备要求高，操作复杂，能耗较大，因而成本偏高。另外，由于水热过程中常有其他离子存在，会影响粉体的某些性能。

2.3.5　乳浊液法与微乳液法

乳浊液法是一种较新颖的制备纳米粉体的方法。该法是利用有机溶剂和水溶液在一定条件下（如添加表面活性剂）混合形成“水包油”（O/W）型和“油包水”（W/O）型乳浊液，反应控制在分散的小液滴中进行。乳浊液法制备纳米粉体有一个特点，就是有可能使获得的纳米粉体形成球形的软团聚，从而有利于提高成形密度。D.Sangeeta 首先采用乳浊液法制备纳米 ZrO_2 粉体：以二甲苯为有机相，以 Tween80 为乳化剂，与 ZrO $(NO_3)_2$ 的水溶液混合形成 W/O 乳浊液，然后往乳浊液中通入氨气，使之产生反应，再经非均相共沸蒸馏、烘干、煅烧得到颗粒大小仅为几纳米的 ZrO_2 粉体。高濂等人采用类似的方法，获得晶粒约为 13～14 nm 的四方相纳米 ZrO_2（3Y）粉体。

与乳浊液相近的一种方法是微乳液法。微乳液通常也由表面活性剂（及助表面活性剂）、油（通常为碳氢化合物）和水（或电解质水溶液）组成，不同的是，微乳液中的液滴仅为几纳米到几十纳米，属于热力学稳定体系。与乳浊液法相比，微乳液法制备纳米粉体的研究报道很多，包括纳米 ZnO、ZrO_2、SiO_2、CeO_2、TiO_2、Y_2O_3、MnO_2、CaF_2 等。从理论上看，微乳液法的设备简单，且可以根据需要较方便地人工控制合成颗粒的大小，故在纳米粒子的制备方面有独特的优点。缺点是微乳液的配制困难，粉体产量很低。图 11.2-6 是微乳液法制备的纳米单分散 SiO_2 颗粒的显微结构照片。

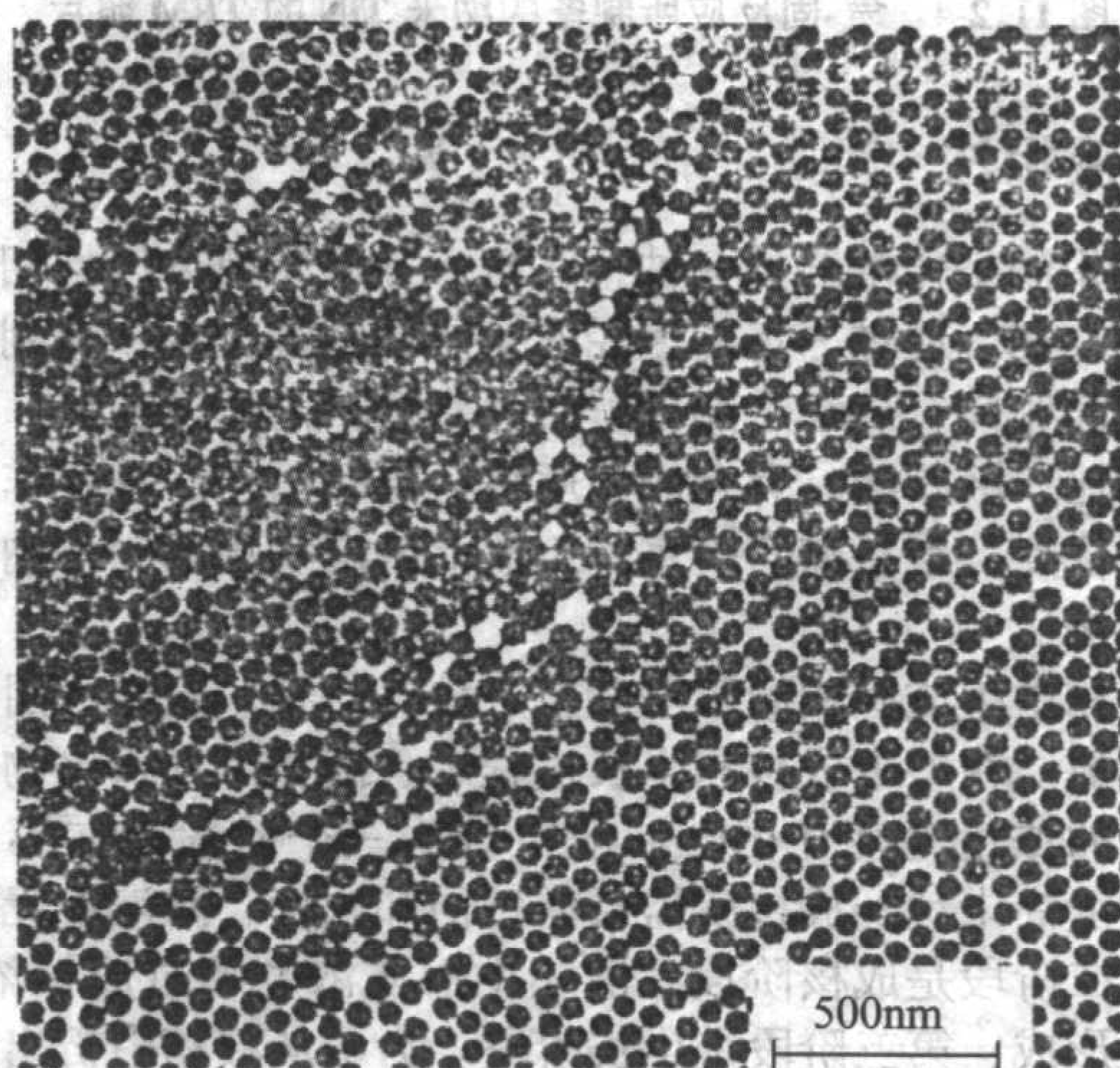


图 11.2-6　微乳液法制备的纳米单分散 SiO_2 颗粒 TEM 照片

2.3.6　液相法制备纳米粉体过程中团聚体的形成与控制

湿化学法制备纳米粉体时，团聚体的存在一直是引起人们重视的问题之一。所谓团聚体，是指粉体中一定数量的初始颗粒（一次颗粒），由于各种力的相互作用而形成一定大小的二次颗粒。团聚体可分为两种：一种是受控团聚体，即人们为了某种目的有意识地“制造”出来的“团聚体”，如很多球形单分散颗粒就属于此类；另一种是在粉体制备过程

中自动形成的、对粉体性能有负面影响的非受控团聚体。我们这儿讨论的便是这后一种。当这类团聚体含量低时，由于团聚体与基体密度不同，会产生差分烧结，即在烧结体内产生应力，形成球壳状空洞裂纹，降低烧结密度；当这类团聚体含量较高时，由于团聚体内率先致密，粉体的烧结变成团聚体颗粒的烧结，使烧结极难进行。控制团聚特别是硬团聚的产生，对于降低烧结温度，有效提高材料的烧结密度，获得均一的显微结构，从而提高材料的性能，具有重要的意义。

纳米粉体由于颗粒尺寸小、比表面积巨大，因此颗粒之间存在很大的作用力。团聚体就是在这些作用力下形成的。如果一次颗粒通过静电引力和范德瓦尔斯力聚合在一起，所形成的是软团聚；如果颗粒间形成的毛细管力的作用（液相桥），或在煅烧过程中，通过扩散在颗粒之间形成瓶颈（固相桥）强烈结合而成，则是硬团聚体。

在湿法制备纳米粉体的整个过程中，从化学反应成核、胶粒生长到湿凝胶的漂洗、干燥、煅烧，每一个阶段都有可能产生团聚体。胶粒成核、生长过程中团聚的形成机理我们在前面已论及，而在粉体漂洗阶段，团聚的产生主要是由于当颗粒的布朗运动不足以克服它们之间的静电引力时，颗粒间相互吸引而形成。多数人认为，产生团聚体更重要的阶段在于湿凝胶的处理和固-液分离过程中。硬团聚颗粒的结合主要通过“盐桥”、桥氧键或分子间力进行。团聚体形成的第三过程是粉体的煅烧。煅烧温度对粉体中团聚体的强度有重要的影响。有人认为：煅烧温度过低，由于 OH^- 的胶凝作用，使一次颗粒的互相连接强度较大，形成强度大的团聚体，若煅烧温度过高，则由于初步烧结，使团聚体强度增大。只有当煅烧温度适当时，才可使团聚体强度最低。

虽然粉体中团聚体形成后，还可通过球磨、沉降、超声分散、高压成形等方法来补救、处理，但根本的方法还是尽可能在制粉的过程中采取措施，控制团聚体的形成。

（1）团聚控制的机理

1）溶胶稳定性理论（DLVO 理论）　DLVO 理论主要研究了胶体粒子在溶胶中的稳定性与胶体粒子扩散层电荷的关系。其主要观点是：在一定条件下，溶胶是稳定还是聚沉取决于粒子由范德瓦尔斯力引起的相互吸引力和由双电层的重叠引起的静电斥力。当斥力大于引力时，溶胶稳定，反之聚沉。总的相互作用 V_T 可表示为

$$V_T = V_R + V_A \tag{11.2-3}$$

$$V_R = \varepsilon r \phi_0^2 e^{-\kappa H} \tag{11.2-4}$$

$$V_A \approx -\frac{Ar}{12H} \tag{11.2-5}$$

式中，V_R 是两球形质点的静电斥力；V_A 是半径为 r 的两颗粒间吸引力；ϕ_0 是表面电势；H 是质点表面的距离；κ 是 Debye-Huckel 长度的倒数；A 为有效 Hamaker 常数。当粒子间距离较大时，双电层未重叠，吸引力起作用，位能为负；当粒子间距离很小时，吸引力大于排斥力，位能也为负；只有在中等距离静电排斥力大于吸引力时，胶体才稳定。在影响 V_R 的因素中，颗粒表面电位 ϕ_0 足够高，才能使颗粒间的排斥力足够大。在实际应用中，一般通过表面电位的一部分的 ξ 电位来确定溶胶的稳定性。一般认为，当 ξ 电位较高时，溶胶是比较稳定的。因此，根据 DLVO 理论，提高颗粒表面的 ξ 电位，就能有效地控制团聚的形成。

2）空间稳定理论　空间稳定理论主要研究除电的因素外的其他稳定机构如颗粒表面的大分子吸附层的作用。大分子的空间稳定机理现在还未形成统一理论，但一般认为：作为有效的稳定剂，高分子必须一方面和质点有很强的亲合力，以便牢固地吸附在质点表面，另一方面要与溶剂有良好的亲合性，以便分子链充分伸展，形成厚的吸附层，达到保护质点不聚结的目的。因此，高分子必须有停靠、稳定两种基团，并有足够高的分子量和适当的浓度。按照空间稳定理论，选择适当的分散剂，可以将颗粒较好地隔离开。

3）颗粒表面状态分析　颗粒表面状态对团聚的形成有极大的影响。一是当颗粒表面残存有液相中所含的微量盐类杂质（如氯化物、氢氧化物）时，颗粒间易形成“盐桥”。二是颗粒表面残存有水时，颗粒的结合通过化学键形成团聚。传统观点认为颗粒间毛细管力导致颗粒紧靠，形成坚实的颈部，最终形成硬团聚体。但 Ready 等认为，把水的表面张力作为硬聚体产生的主因不恰当，因为毛细管的作用不仅限于水。Jones 等则认为减少非架桥羟基的数目，防止颗粒间脱水反应的发生，才是防止硬团聚产生的关键。Kaliszewski 等在此基础上，给出了水凝胶中团聚机理图（图 11.2-7），指出水分子与非架桥羟基以氢键相连，随着脱水过程的进行，颗粒之间产生了真正的化学键，从而形成硬团聚体。施剑林等人进一步认为，粉体间物理配位结合的 H_2O 分子之间的氢键不会导致桥氧键的形成，化学结合的 OH^- 基团间的氢键作用是引起硬团聚形成的关键。需要指出的是，以上结论基本上都是以超细及纳米 ZrO_2 粉体为研究对象获得的。但一般而言，对其他纳米粉体也适用。

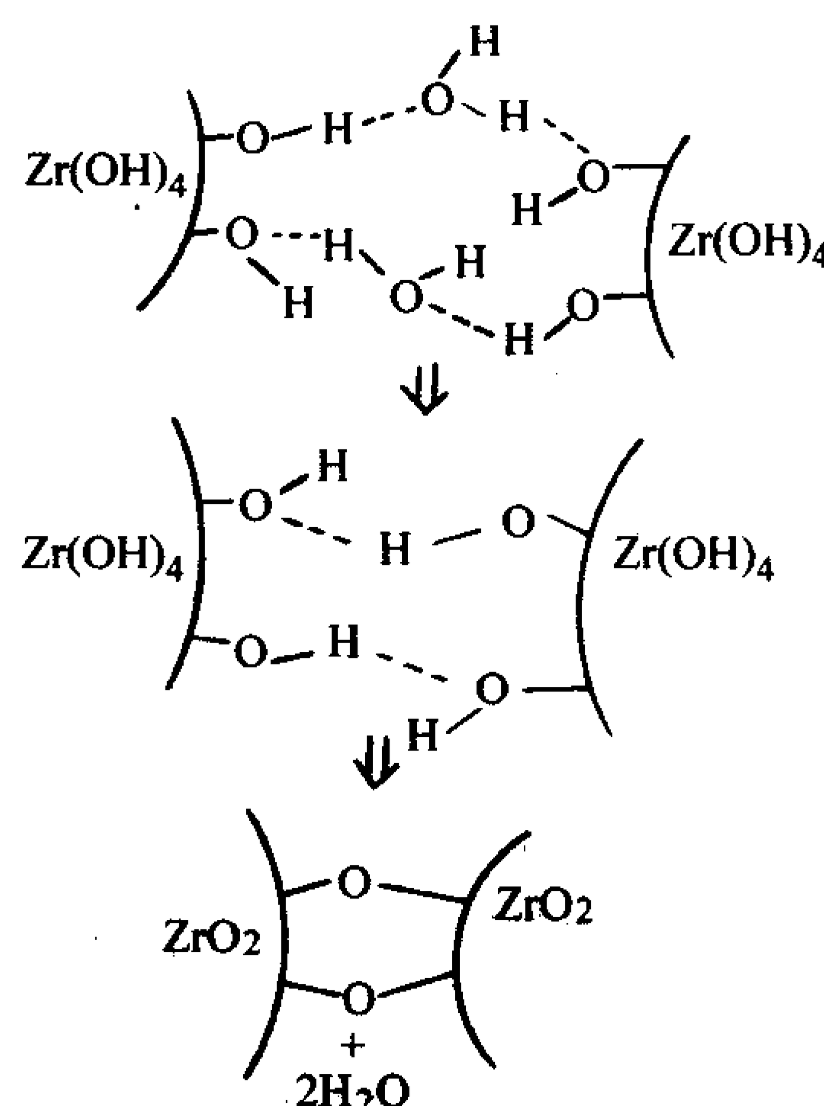


图 11.2-7　水凝胶中可能形成团聚的机理图

根据这一理论，要克服颗粒间的团聚，必须尽可能除去颗粒表面残存的杂质和水。

（2）控制团聚的方法

根据团聚产生的原因和各种控制理论，对于纳米粉体制备，可以从反应成核开始，直到煅烧成粉的每一阶段采取一定的措施控制团聚的产生，以达到最大限度减少团聚的目的。

1）反应成核阶段　这一阶段最重要的就是防止和减少颗粒间聚结的发生。控制反应的速率是常用的一种方法。有研究认为，调节反应物的混合速率和反应过程的搅拌速率能达到减少团聚的目的。控制溶液的 pH 值是另一种常用方法。如在制备纳米 ZrO_2 时，常控制 pH 值在 8～12 之间，这时形成颗粒的表面的 ξ 电位较高，分散较好。

2）漂洗阶段　漂洗是用蒸馏水或去离子水反复冲洗沉淀物，其主要目的是除去粉体表面残余的杂质，以减少“盐桥”产生的机会。由于纳米粉体制备所用原料中常含 Cl^- 离子等杂质，而这些杂质离子在粉体残余会对粉体的烧结造成很大的影响，因此漂洗是不可省略的。但是，由于水的存在本身也会造成团聚，因此常在这一阶段加入有机分散剂。在一定条件下，有机分散剂可包裹在颗粒表面，形成一层保护膜，阻止颗粒间的聚合，达到防止团聚体形成的目的。

3）脱水阶段　大部分控制团聚的方法都着眼于凝胶的脱水阶段。这些方法中较常见的有以下几种。

① 醇洗　醇洗是最简单、有效的克服团聚的方法之一。常用的醇包括甲醇、乙醇、异丙醇、异丁醇等，脱水机理都相似。以乙醇为例，在乙醇洗涤体系中，原沉淀或水凝胶表面的非架桥羟基为乙基氧基置换，乙醇分子与颗粒表面不能以氢键相连。在乙醇挥发过程中，同一颗粒相邻乙氧基反应形成乙醚，并迅速分解成两个乙烯和水，颗粒间并没有键合，从而达到消除团聚的目的，如图11.2-8所示。

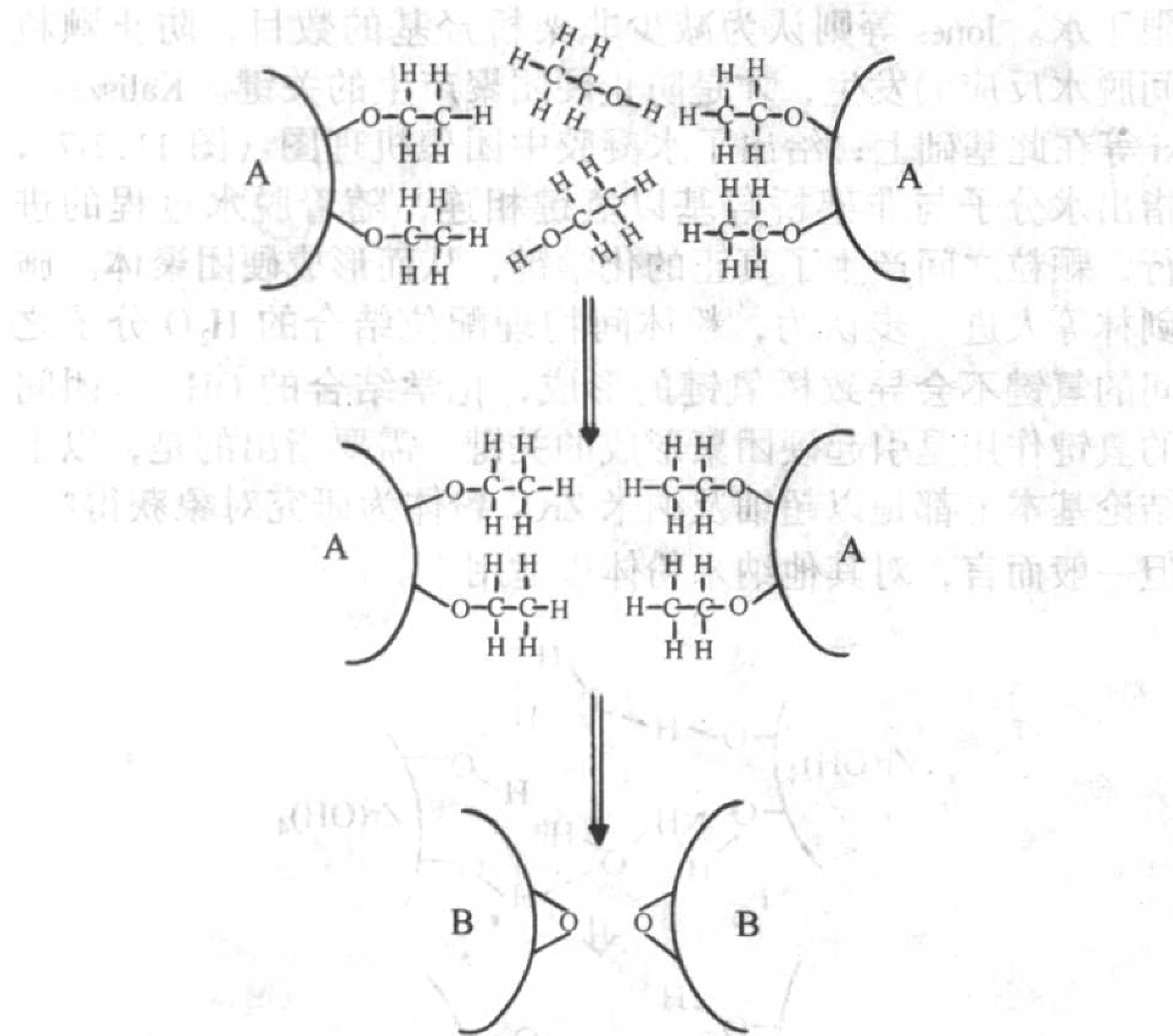


图 11.2-8　醇洗清除团聚的示意图

A—$Zr(OH)_2(OCH_2CH_3)_2$；B—ZrO_2

② 冷冻干燥法　冷冻干燥法最早是由 Schenetter 等引入陶瓷的制备中。其基本做法是将凝胶引进低温的与水不相溶的液体（如液氮）中，使凝胶中的水冻结成冰，然后迅速抽真空降低压力，在低温低压下使水直接升华成蒸汽以实现液固分离。冷冻干燥充分利用了水的特性，如当水冷冻成冰时，其体积变大；固态时水分子与颗粒间的界面张力远小于液态时等等。这可使凝胶粒子分开，并阻止凝胶的重新聚集；因此，从理论上说，冷冻干燥可以大大改善干燥过程中由于表面张力和表面能作用下粒子间的聚结性能。但冷冻干燥法设备较贵，产量较低，不易推广。

③ 非均相共沸蒸馏法脱水　共沸蒸馏法是将含水的凝胶与某种沸点比水高的有机物混合加热，当有机溶剂和水的蒸汽压之和等于大气压时，两相混合物组分开始形成共沸。随着蒸馏的进行，混合物中水的含量不断减少，共沸点不断升高，直至胶体中包裹的水分以共沸物的形式最大限度地被脱除，从而防止硬团聚的形成。

④ 超临界干燥　凝胶干燥过程中的毛细管力来源于液气两相的表面张力。如果把凝胶中的有机溶剂或水加热到超过临界温度、临界压力，则系统中的液气界面将消失，凝胶中的毛细管力也不复存在。基于上述原理的干燥方法即为超临界干燥法。鉴于水的临界温度、压力较高（$T_c=374℃$，$P_c=22\ MPa$），一般先用醇脱水，然后用超临界干燥法除去醇，也可以在脱水后进一步用临界温度低得多的液态 CO_2 取代醇后再实施超临界干燥除 CO_2，国内外已有不少关于利用该法制备纳米粉体的报道。

2.4 固相法

固相反应合成陶瓷粉体是一种传统的方法。其基本过程是：将所需各组分或它们的前驱体经机械混合后，在一定温度下煅烧产生固相反应，获得所需物相，再对物料进行细磨，得到所需的粉体。这种方法简单，易放大，很适合于工业化生产，但所得粉体细度有限，一般不小于 1 μm，很难获得纳米粉体。不过，近年来出现了很多新型的固相合成工艺，可用于纳米粉体的制备。下面就介绍常见的几种。

2.4.1 高能球磨法

自20世纪80年代以来，高能球磨法成为制备纳米粉体的一种重要的固相法。这种方法又称“机械化学合成”，即通过高能球磨的机械化学处理，可以使某些在常规条件下不能进行反应的体系在较低温度下直接进行化学反应，从而制备出粒度很细的纳米粉体。目前利用高能球磨，已经可获得纯金属、固溶体、金属间化合物、无机非金属材料以及金属/氧化物纳米复合材料等多种纳米粉体。有的材料粉体经过高能球磨后可直接获得，如 $Bi_4Ti_3O_{12}$、Fe_2O_3、$BaTiO_3$、SiC 纳米粉体等。Xue 等采用 BaO 和 TiO_2 为原料，在氮气保护下进行高能球磨 15 h，可在常温下获得粒径仅为 20～30 nm 的 $BaTiO_3$ 粉体，如图11.2-9所示。另外还有不少纳米粉体的制备是利用高能球磨对反应前驱体进行预处理，然后再经热处理后获得最终的粉体，如 YAG、Li 铁氧体等。这些粉体前驱体在经高能球磨处理后，由于颗粒很细、表面能很高，因此热处理温度一般比普通球磨时低很多，最终粉体还能保持在纳米尺度上。

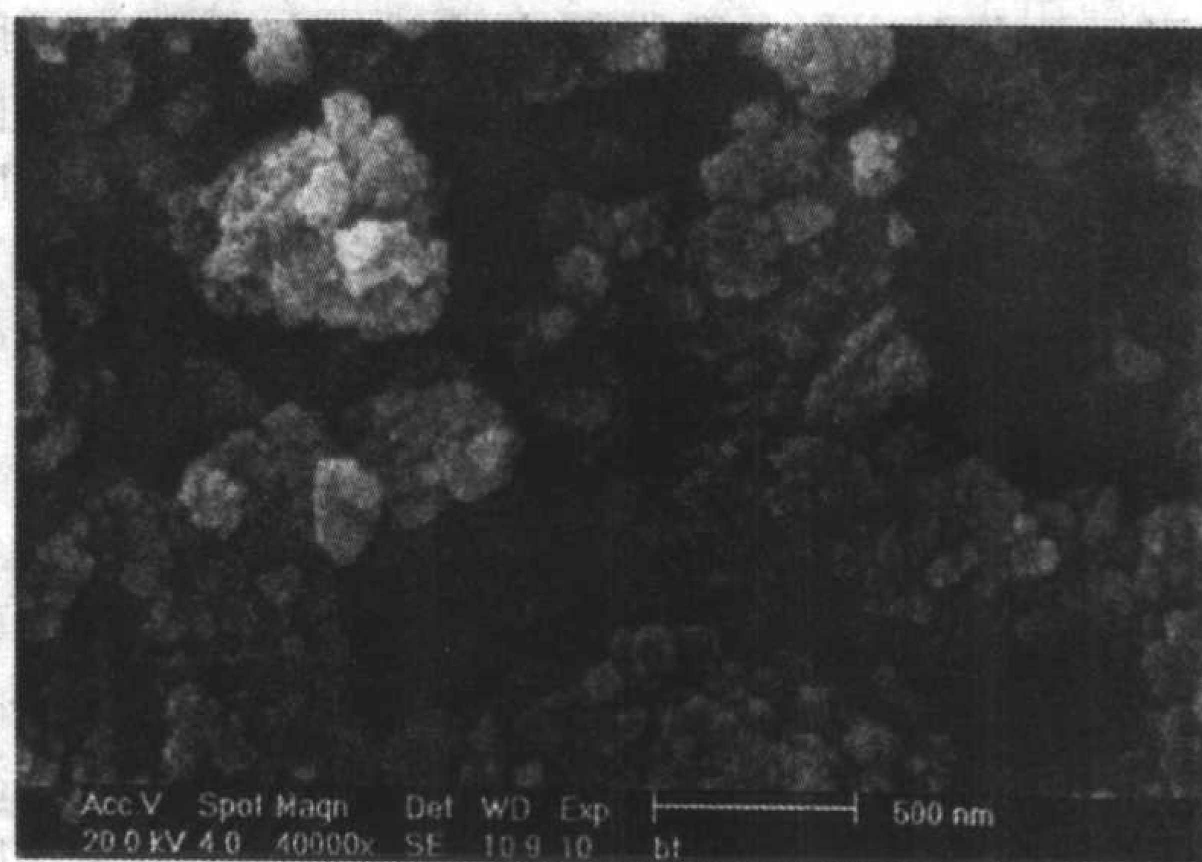


图 11.2-9　高能球磨在室温下制备的纳米 $BaTiO_3$ 粉体

2.4.2 室温固相化学法

室温固相化学法也是近年来发展很迅速的一种制备纳米粉体的固相方法。其基本过程是：将所需各组分或它们的前驱体经机械混合后，在常温下发生固相反应，反应产物经洗涤、烘干后获得所需的纳米粉体。该方法成功的关键在于选择适当的反应前驱体。利用这种方法，可以很方便地获得多种纳米粉体如 SiO_2、CeO_2、SnO_2、La_2O_3、ZnS、MnS、$CaCO_3$、$BaMoO_4$ 等纳米粉体。室温固相化学法的主要特点是：在固相反应在室温或接近室温的条件下完成，工艺简单、方便，所需溶剂少，减少了不必要的污染，同时有较高的产率，有利于工业化生产。

图11.2-10是采用室温固相化学法获得的纳米 ZnS 粉体的 SEM 照片。其制备过程是：以 $Zn(OH)_2$ 和 $NaS_2\cdot 9H_2O$ 为原料，将原料研细置于研体中，加入适量表面活性剂苯硫酚，研磨 30 min，使（湿）固相反应充分，洗涤、烘干就得纳米 ZnS 粉体，晶粒大小为 10 nm 左右。

2.4.3 爆炸合成法

爆炸合成法是一种在极端条件下制备粉体的方法。爆炸过程有几大特点：一是极高的动高压，一般可达十几或几十吉帕，这可促使某些相变的进行；二是强冲击波，冲击波的极大的剪切作用，可使前驱体颗粒之间相互接触的表面发生

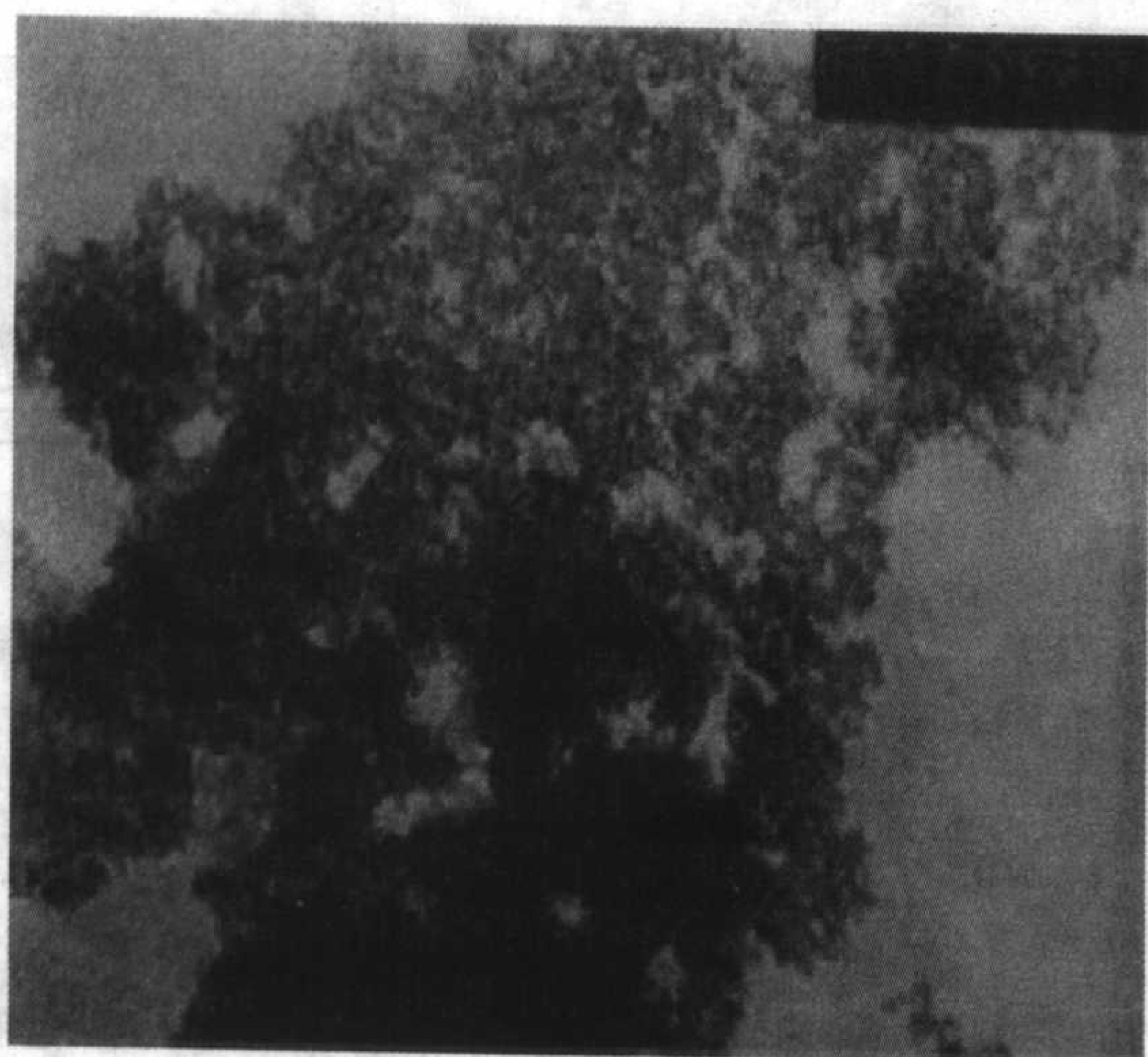


图 11.2-10 室温固相化学法制备的纳米 ZnS 粉体 SEM 照片

强烈的摩擦和混合，不断产生新表面；三是极高的温度，可使固体物质之间发生强制扩散，反应速率大大增加，在很短的时间内就可以达到较高的反应程度；四是极短的作用时间（若干微秒），这就抑制了颗粒的生长，由此可获得细晶粒的粉体。爆炸合成法又可分为冲击波法和爆轰波法等。利用爆炸合成法，可获得一般方法极难合成的粉体。如中国工程物理研究院利用爆炸合成法，制备了超硬的钎锡矿型氮化硼（wBN）纳米粉体。图 11.2-11 是爆炸合成法制备 wBN 纳米粉体装置结构图。

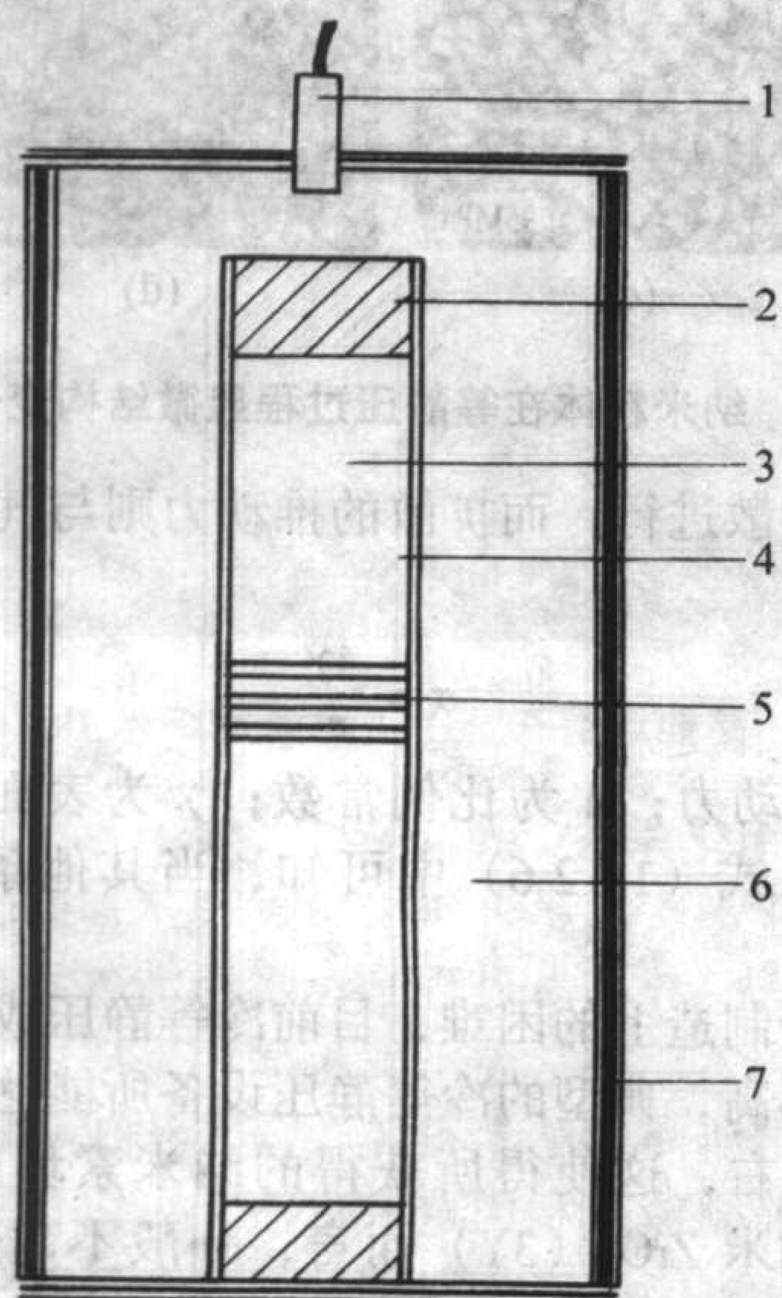


图 11.2-11 爆炸合成法制备 wBN 纳米粉体装置结构图

1—雷管；2—端塞；3—样品；4—样品管；5—缓冲器；6—炸药柱；7—外壳

3 纳米无机材料的成形

所谓成形，是将粉料直接或间接地转变成具有一定形状、尺寸及强度的坯体。成形后未烧结的坯体又称素坯。成形是从粉体制备到材料烧结之间承上启下的一个重要的阶段，一般可分为干法成形和湿法成形两类，每一类中有多种不同的方法，这些方法大多都在纳米无机材料的成形中得到应用。

长期以来的研究表明：素坯的密度高低和素坯中显微组织的均匀与否，对于材料在烧结过程中的致密化有极大影响，密度越高、结构越均匀，越有利于烧结。相对于普通的粗颗粒粉体，纳米粉体的成形要困难得多，这是因为纳米粉体颗粒很小，单位体积中颗粒间的接触点大大多于普通粉体，成形时，每个接触点都可能因摩擦力的作用而阻碍颗粒间的滑移和重排，从而影响素坯密度的提高和组织的均匀化。更重要的是，纳米颗粒之间很容易因 London-Van Der Waals 吸引力而形成团聚，这些团聚也会使素坯中的颗粒堆积的不均匀性增加，同时坯体的密度也较低。而且，如果这些团聚体不在成形阶段压碎，很容易在烧结时形成差分烧结，即团聚体内部首先致密化并与基体间形成裂纹，其结果就是烧结温度的提高和晶粒的生长，这对于制备纳米无机材料极其不利。此外，纳米颗粒表面很容易吸附杂质，也可能会对成形甚至后续的烧结及材料的性能造成影响。因此，寻找合适的技术工艺，获得团聚少或无团聚、相对密度高且结构均匀的素坯，是纳米无机材料制备中一项重要任务。

纳米无机材料的成形有一个独特的现象，就是从理论上说，当纳米颗粒被“成功”成形、显微组织很均匀时，素坯应该是透明的（如果该材料的单晶是透明的话）。这是因为：陶瓷材料中气孔是主要的光散射中心，当气孔大大小于光的波长时，光就可透过。可见光的波长始于 400 nm，当坯体的结构均匀即所有气孔都不大于 $1/10\lambda_{light}$ 时，对光是透明的。但迄今为止，得到“理想”的透明素坯的报道不多，已发现有 Y_2O_3、ZrO_2、Si_3N_4 等。图 11.2-12 是透明的纳米 Y_2O_3 素坯与不透明的素坯的比较。



图 11.2-12 透明纳米 Y_2O_3 素坯（右）与不透明素坯（左）的比较

3.1 干法成形

所谓干法成形是用粉料，即固体颗粒和空气的混合物原料进行成形。为了减少摩擦和增加强度，粉料中可能含有少量液体、黏结剂包裹在颗粒外面。为了密实化，需要将颗粒之间的空气尽可能排除出去，通常采用加压的方法迫使颗粒互相靠近以将部分空气排除。干法成形包括干压成形、等静压成形、超高压成形、原位成形、橡胶等静压成形等。这些方法大部分都在纳米无机材料的制备中获得应用和发展。

3.1.1 干压成形

干压成形即单向受压成形，其过程包括：造粒、填充、加压、脱模等步骤。一般分为手动干压和机械干压等。

干压成形虽是一种基本的、也是十分简单的成形方法，但易于产生分层、剥离等缺陷，且普通的干压成形时压力不高，无法将粉体中的团聚体完全压碎，从而在烧结过程中产生差分烧结，因此在要求较高的纳米无机材料的成形中干压成形较少单独应用。但作为冷等静压前的预压成形，应用却相当普遍。

3.1.2 冷等静压成形

冷等静压成形是对普通干压成形的改进。将较低压力下干压成形的坯体置于一橡皮模内密封，在高压容器中以液体为压力传递介质，使坯体均匀受压，得到的生坯密度高，均

匀性好，同时可压制复杂形状的制品。大多数人认为，素坯经冷等静压成形后其均匀性能大大改善。作为一种比较成熟的成形技术，冷等静压成形现在已广泛地应用于纳米无机材料的制备。

在冷等静压成形纳米无机材料时，素坯密度与成形压力的关系是一项重要的成形行为。在一般的情况下，素坯密度随成形压力的提高而增大。但这种增加并不一直是线性的，而是存在一个突变，突变点即为团聚体开始破碎的压力。这是因为纳米粉体在等静压过程中有一个团聚体破碎的过程。低于此压力时，粉体中的团聚体只发生重排，该过程中团聚体内部结构没有变化；高于此压力时团聚体破碎，素坯密度大幅度提高，其内部结构更加均匀。更进一步的研究表明，不同粉体在不同的压力下，这种关系是不同的。如图 11.2-13 所示，粉体分为无硬团聚粉体（A）、中等强度团聚粉体（B）及完全硬团聚粉体（C）三类，前二者在成形过程中的行为是相似的，可分为三个阶段：①团聚体之间重排等；②团聚体间气孔排除，团聚体破碎；③团聚体已完全破碎，一次颗粒间的滑移重排。其密度-压力曲线如图 11.2-13（A、B）所示。图中 P1、P2 分别表示团聚体屈服点和图聚体完全破碎强度；而第三类粉体（C）的成形行为与前二者不同，主要表现为当外压高于 P2 时密度-压力曲线的斜率比前低压时高。这是因为，在压力小于 P2 点时，粉体密度的提高是由于硬团聚体间的重排或滑移，或硬团聚体之间形成的软团聚体的破碎过程，而硬团聚体在 P2 点后才开始形变或破碎（在图中表示的压力下硬团聚体未能完全破碎）。

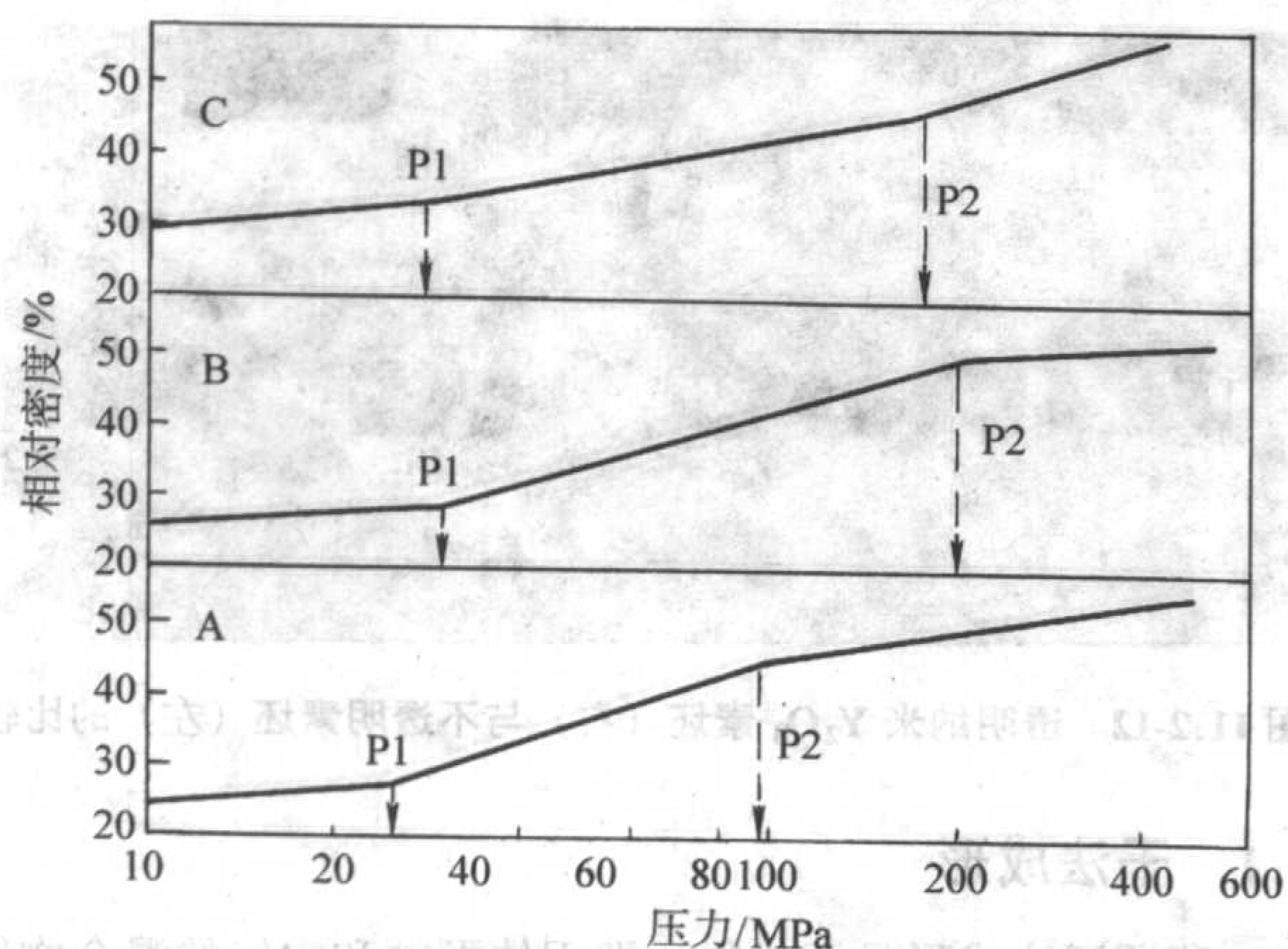


图 11.2-13 不同纳米粉体成形压力-密度曲线

等静压成形中另一个重要的关系是素坯气孔尺寸分布与成形压力的关系。素坯中可能存在的气孔一般有两种，一种是团聚体之间形成的大气孔，另一种是一次颗粒之间形成的小气孔，有时还有第三种是一次颗粒或硬团聚内部的极小的气孔。图 11.2-14 是纳米粉体等静压成形过程的典型的孔径变化过程。当成形压力较低时，气孔孔径大、分布宽，不仅有一次颗粒间形成的小气孔，还有团聚体之间形成的大气孔；随着压力的不断提高，团聚体被压碎，素坯气孔孔径不断变小、分布变窄，最后气孔仅有数纳米大，分布也在 10 nm 之内。图 11.2-15 是纳米粉体在等静压过程结构变化的示意图。

冷等静压成形纳米无机材料时，一般都尽可能采用较高的压力。研究表明，素坯的密度越高，越有利于材料的烧结。这是因为：①成形压力越高，越能彻底破碎粉体中可能存在的团聚体，避免差分烧结的出现；②对于相同的粉体，当素坯密度高时，颗粒间的接触点较多，在相同的烧结条件下，由于物质迁移的通道多，致密化的速率大大提高；③外压越大，素坯中的气孔越小。在无压烧结过程中，材料的致

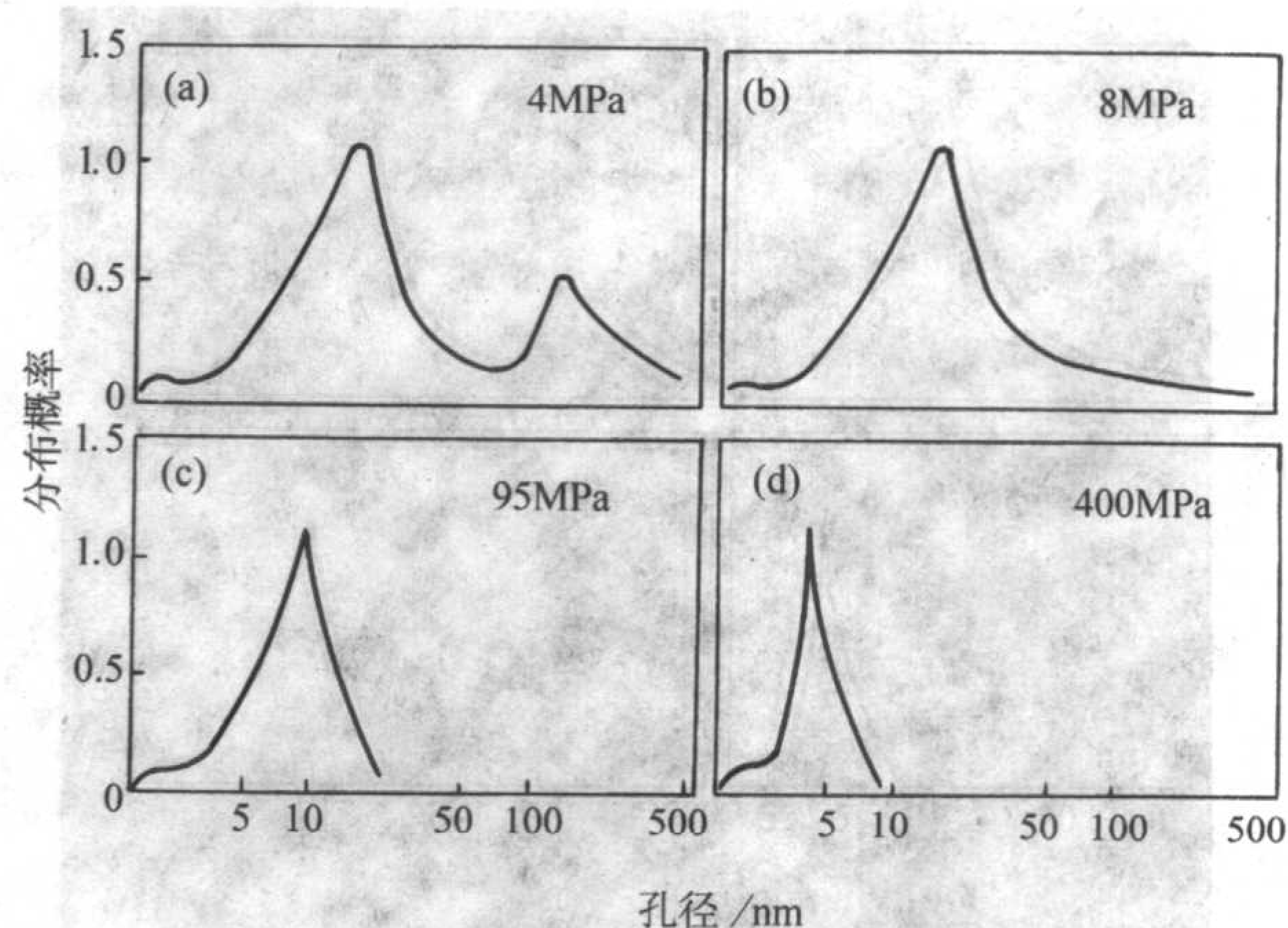


图 11.2-14 纳米粉体等静压成形过程中典型的孔径变化过程

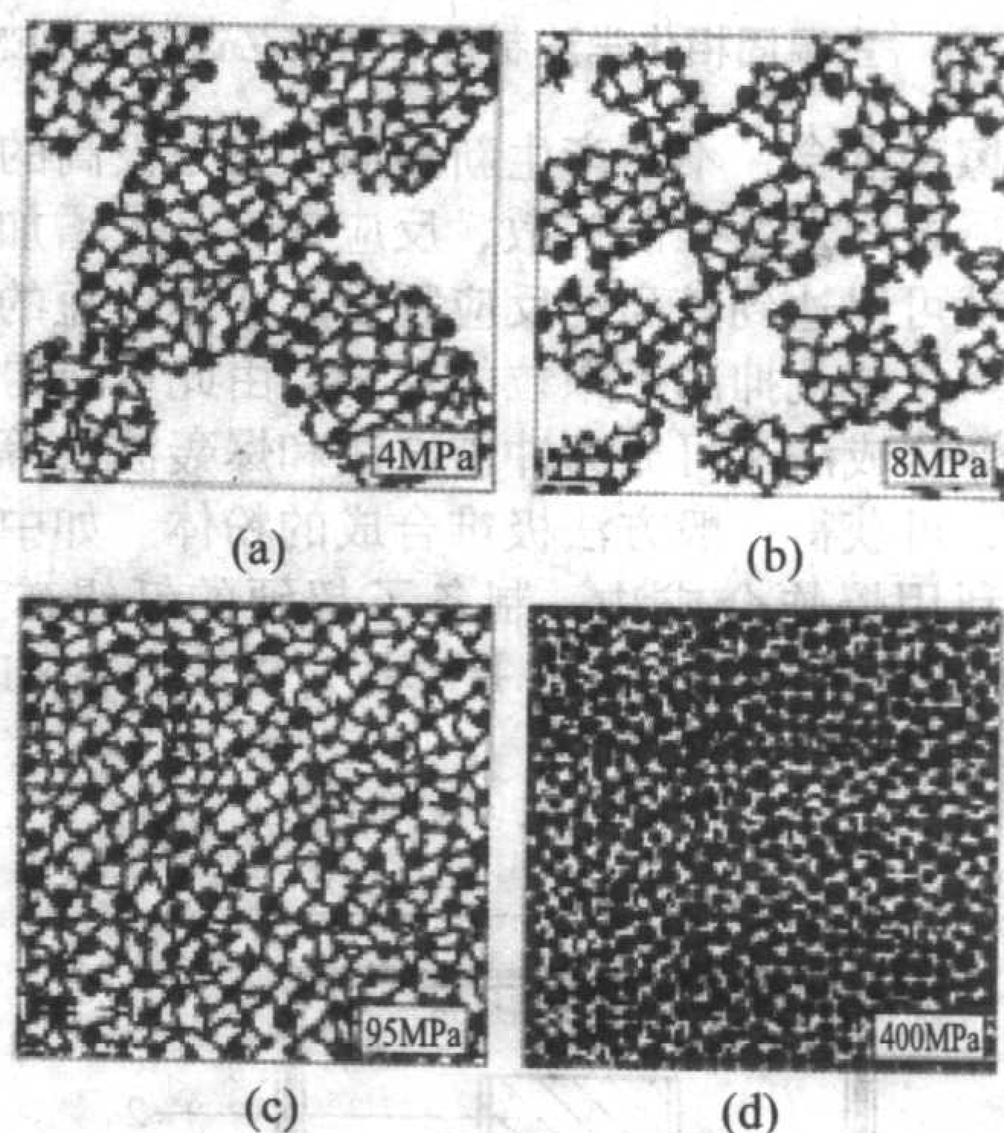


图 11.2-15 纳米粉体在等静压过程显微结构变化的示意图

密化主要靠扩散进行，而扩散的推动力则与气孔的曲率成反比，即

$$\sigma = \frac{A\gamma}{r} \tag{11.2-6}$$

式中，σ 为推动力；A 为比例常数；γ 为表面张力；r 为气孔的曲率。从式（11.2-6）中可知，当其他条件不变时，r 越小，σ 越大。

但是由于制造上的困难，目前冷等静压成形设备所能达到的压力并不高，典型的冷等静压设备所能达到的最高压力为 550 MPa 左右，这使得所获得的纳米素坯的密度不是很高，如对于纳米 ZrO_2（3Y）而言，一般不超过 55%，不利于纳米无机材料的制备。要想进一步降低纳米无机材料的烧结温度，必须采用更有效的成形方法。

3.1.3 超高压成形

超高压成形是一种现在发展很快的成形方法，在纳米无机材料的成形中应用越来越广泛。从上一节的介绍可以看到，成形压力对烧结温度有很大的影响，成形压力越高，烧结温度越低，越容易获得纳米陶瓷。鉴于普通冷等静压成形压力有限，科学家们又设计、应用很多新的成形设备，以获得更高的压力。比如有一种方法是利用电磁脉冲力，在瞬间（3 ~ 300 μs）形成 1 ~ 5 GPa 的高压，可将粒径为 20 nm 左右的氧化铝粉体压制在相对密度达 62% ~ 83% 的素坯。也有人利用炸药爆炸时产生的巨大冲击力来压实素坯，研究表明，通过爆炸压实，可将纳米 ITO（氧化铟锡）坯体的相对密度提高到 78.8%。而更多的是采用特殊的机械干压来获得较高的成形密度，如利用制备金刚石的超高压成套设备（3 GPa）

对纳米 ZrO_2（3Y）粉进行准等静压成形，所得素坯密度可达60%左右，远远高于普通冷等静压成形。图 11.2-16 是超高压成形的 ZrO_2（3Y）烧结所得纳米材料的 TEM 照片，晶粒大小仅为 80 nm，烧结温度为 1 050℃。

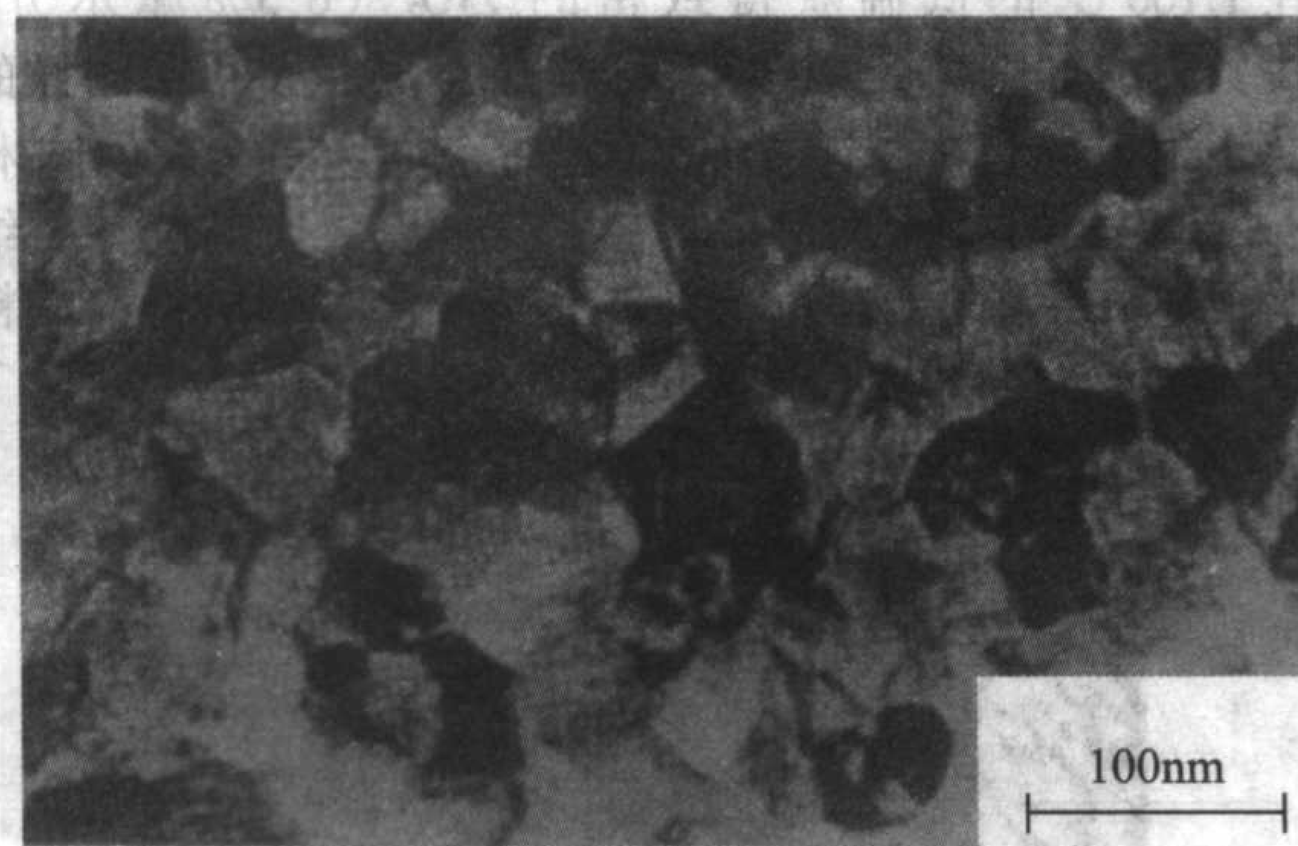


图 11.2-16　超高压成形后烧结的 ZrO_2（3Y）纳米材料的 TEM 照片

超高压成形的一个发展方向是所谓的"冷烧结"。就是在常温下（或接近于常温下）通过施加很大的外压达到很高的密度，甚至超过 90%。中科院沈阳金属所李亚利等人研究过纳米非晶 Si_3N_4 粉体的"冷烧结"行为。他们利用激光诱导气相合成法制备平均粒径为 18 nm 的纳米非晶 Si_3N_4 粉体，预压成密度约 40% 的圆柱体，再经 5 GPa 压力下加压 30 min，其相对密度可达 93%，硬度可达 5.16 ~ 5.26 GPa。"冷烧结"是超高压下粒子黏滞性流变的结果。首先是粒子发生滑移达到紧密接触，其后在粒子接触区域的高应力场中原子发生快速表面扩散和体扩散。由于纳米颗粒具有不同于传统粗颗粒的高能表面，高压下相接触的纳米颗粒在接触区域产生瞬态高应力场，1 GPa 的外压力对 10 nm 的粒子产生的应力场强可达 10 GPa，结果导致颗粒发生表面或体扩散。由于扩散较快，宏观表现为黏滞流变。利用"冷烧结"，可以直接制备有较高密度的纳米无机材料。虽然到目前为止，"冷烧结"并不能获得真正意义上致密的纳米无机材料，但由于普通烧结方法也很难获得晶粒细、致密度高的纳米无机材料，因此，事实上该方法很早就用于纳米块体材料的制备，并进行性能研究。

超高压成形的主要缺点是较难获得大体积的样品，另外样品结构的均匀性也较难控制。

3.1.4　原位成形

原位成形是一种特殊的干法成形，其特点是除了对粉体成形的压力进行控制外，对其成形的环境也进行控制。

一般的干压、冷等静压及超高压成形都是在空气中进行。由于纳米粉体具有颗粒小、比表面积大的特点，极易吸附空气中的杂质，因此不可避免地会受到一些污染，在某些情况下甚至可能会影响材料的烧结和性能。而原位成形的特点则是在真空中完成素坯的压制，可以确保纳米颗粒表面及烧结后材料晶界的清洁。由于只有气相法才能保证粉体制备是在真空条件下进行，所以该方法一般用于气相法制备的粉体的成形，故又称气相成形。

原位成形是最早被用于纳米材料成形的方法之一，甚至一度被认为是最灵巧的方法。

这里简单介绍一下原位成形制备纳米 TiO_2 陶瓷的过程。

首先，利用气相蒸发沉积法制备纳米 TiO_2 粉体：将金属 Ti 置于钨舟中，在（2 ~ 10）× 10^2 Pa 的 He 气氛下加热蒸发，从过饱和蒸汽中凝固的细小颗粒被收集到液氮冷却套管上。然后向反应室注入 5 × 10^3 Pa 的纯氧，使 Ti 颗粒迅速、完全氧化成颗粒大小为 14 nm 的 TiO_2 粉体。将这些 TiO_2 粉体转移到成形设备上，在 5 × 10^4 Pa 的 O_2 环境下稍作预压和煅烧，然后在压力小于 1 × 10^{-6} Pa 的真空室中，150℃、2 GPa 压力下进行等静压成形。最后所得素坯的相对密度高达 75%。再经高温等静压烧结获得致密的纳米 TiO_2 材料。其晶粒大小不到 100 nm。

3.1.5　橡胶等静压成形

橡胶等静压成形（RIP，rubber isostatic pressing）是一种新型的成形技术。这种技术是在成形的钢模中增加一层橡胶模具，粉体放入橡胶模具的空腔内，然后在上、下压头的作用下粉体被压制成形。由于成形时橡胶发生形变，粉体不仅会受到上下压头方向的压力，而且受到来自侧向的压力，因此受力均匀，类似于等静压。另外，通过调节橡胶模具的形状和厚度，还可控制粉体的受压过程，以达到最佳的成形效果。图 11.2-17 是 RIP 成形的原理图。橡胶等静压成形的特点是：①压力较大，可达 GPa 级；②压力较均匀，可成形复杂形状的坯体。图 11.2-18 是利用 RIP 成形技术获得的各种形状的素坯。

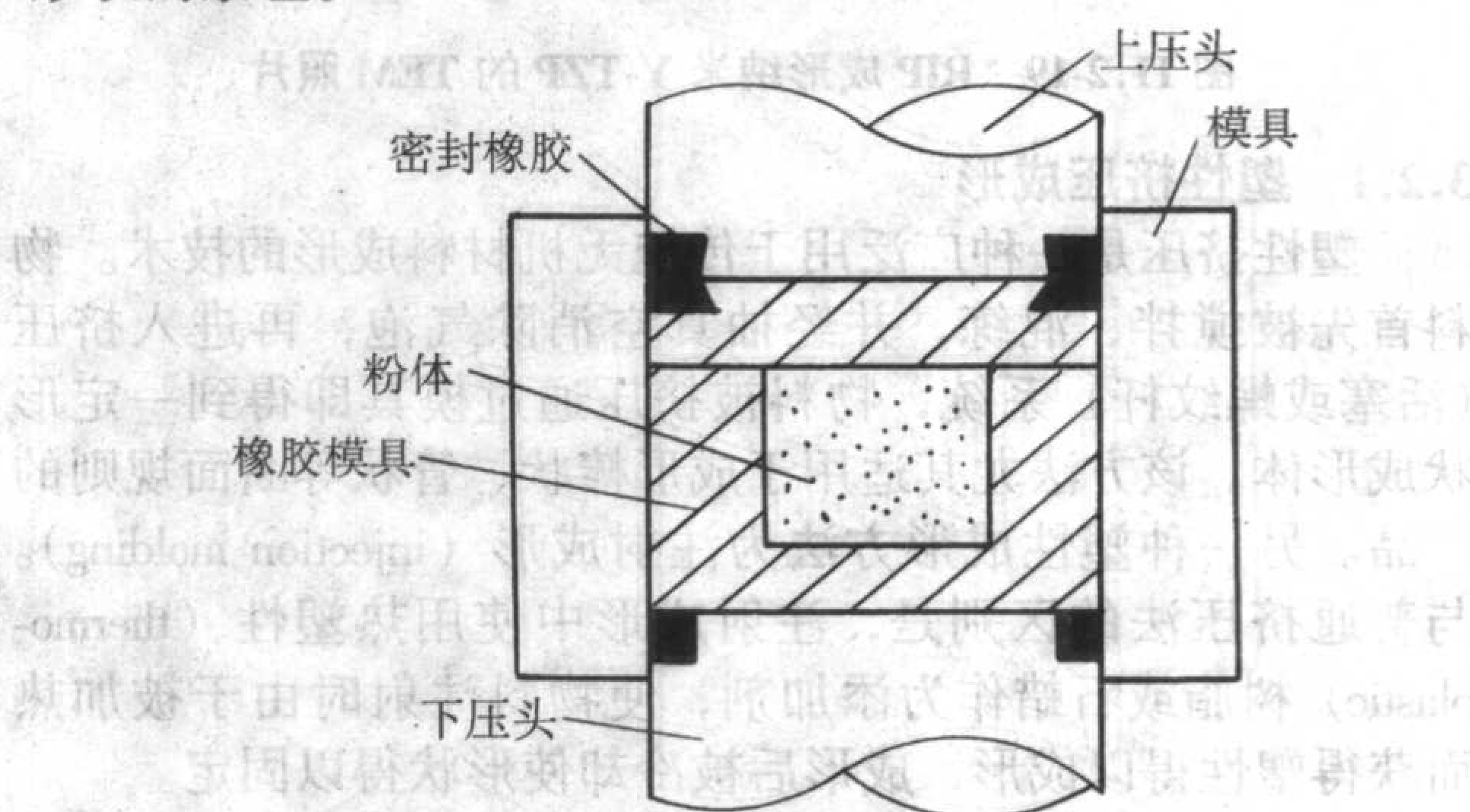


图 11.2-17　RIP 成形原理图



图 11.2-18　RIP 成形的各种素坯

橡胶等静压成形也开始在纳米无机材料的成形上得到应用。李蔚等人研究了纳米 ZrO_2（3Y）粉体的橡胶等静压成形。他们利用 10 nm 左右的 ZrO_2（3Y）粉体，经 1 GPa 的压力下获得相对密度达 54% 的素坯，并在 1 100℃下无压烧结 2 h，获得致密度达 97% 的材料，晶粒大小仅 70 nm 左右，如图 11.2-19 所示。

3.2　湿法成形

所谓湿法成形是先在粉料中加入液体（常用的是水）及其他添加剂，制成可塑的泥料或可流动的泥浆，然后注入模具内，再使其固化，获得坯体。与干法成形相比，湿法成形在制备复杂形状坯体方面有很大的优势。湿法成形包括塑性挤压成形、注浆成形、压滤成形、渗透固化成形、Gel-Cast-

ing、DCC 等多种，其中不少已在纳米材料成形上获得应用，有一些已取得成功。

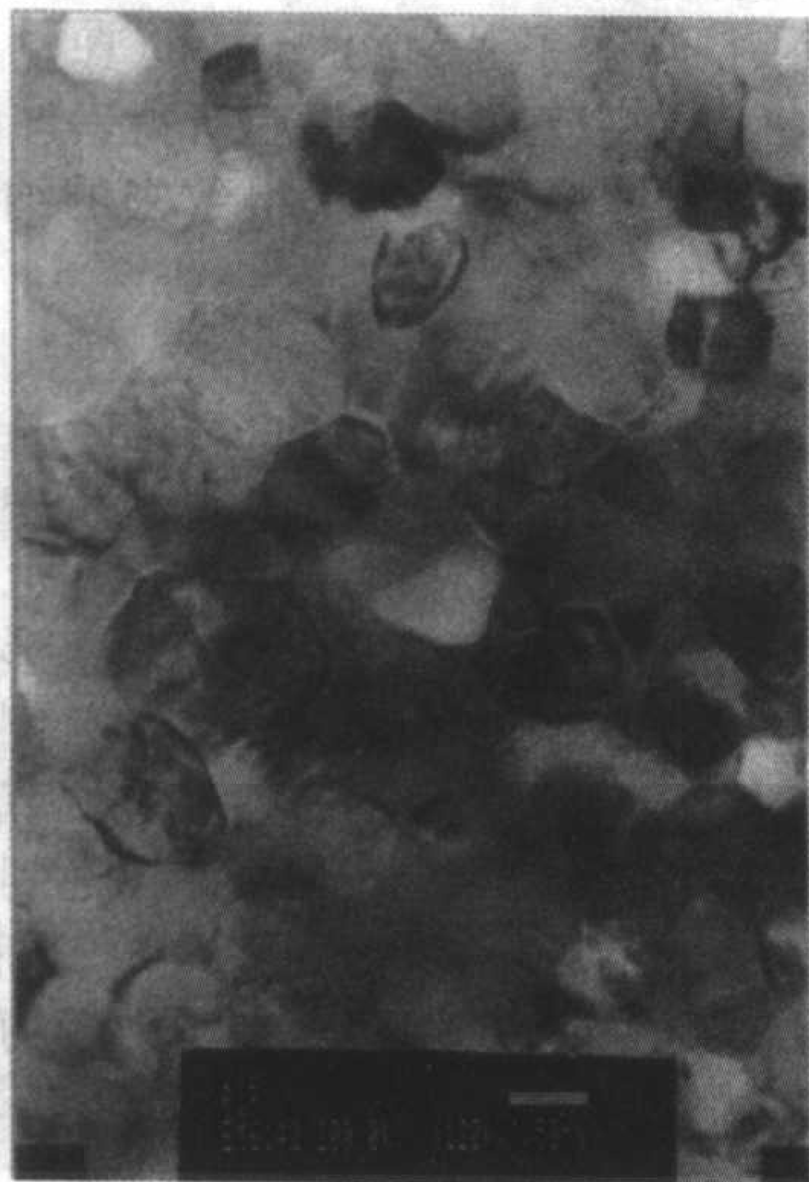


图 11.2-19　RIP 成形纳米 Y-TZP 的 TEM 照片

3.2.1　塑性挤压成形

塑性挤压是一种广泛用于传统无机材料成形的技术。物料首先被搅拌、混练，并经抽真空消除气泡，再进人挤压（活塞或螺纹杆）系统，物料被挤压通过模具即得到一定形状成形体。该方法尤其适用于成形棒状、管状等断面规则的产品。另一种塑性成形方法为注射成形（injection molding)。与普通挤压法的区别是，注射成形中使用热塑性（thermoplastic）树脂或石蜡作为添加剂，使物料注射时由于被加热而获得塑性得以成形，成形后被冷却使形状得以固定。

近年来也有一些研究人员尝试将该方法用于纳米无机材料的成形。张宗涛等人曾研究过纳米氧化锆粉体的塑性挤压成形。他们采用粒径约 20 nm 的 ZrO_2（2.8%摩尔分数，Y_2O_3）为原料，先湿磨 5 h，过滤后阴至半干，用 10%（质量分数）的聚乙烯醇（PVA）水溶液和水调和粉末至一定含水量，真空练泥、陈腐后，在真空挤制成形机上挤制成形。但研究结果发现，这种方法所获得生坯密度较低（$<27\%\ \rho_{th}$)，烧成收缩率很高（47%)，烧结温度也很高，达 1 650℃，材料的晶粒达 3~10 μm。将塑性挤压与等静压结合，可取得较好的成形效果。如 Majling 等人采用塑性挤压成形制备纳米 HAp 素坯，并对成形后素坯加 0.5~1.5 GPa 的等静压，获得最大达 66%的相对密度，并在 1 000℃下烧结致密。

注射成形也被用于纳米材料的成形。如清华大学谢志鹏等人将粒径几十纳米的氧化锆造粒后，选择适当的注射工艺参数，制备得到性能良好的无缺陷的氧化锆套筒。

3.2.2　注浆成形

注浆成形法是先将材料粉体与适当的溶剂和添加剂混合配成具有一定流动性和黏度的浆料，再将浆料注入或泵入具有渗透性的多孔模具中，将浆料中的液体排出，使之固化得到成形体。注浆法的种类很多，如真空注浆、压力浇注、触变浇注、电泳浇注、离心注浆、渗透固化等。

（1）离心注浆成形

作为注浆成形的一种，离心注浆成形最主要的特点是利用高速离心的方法，使分散在悬浮液中的颗粒沉降而获得素坯。该方法的特点是制品密度大、气孔少、成形速率快、设备费用低，特别适用于管状制品的成形，同时也是制作梯度功能材料的有效方法之一。

离心注浆沉降也用于纳米无机材料的成形。W.H.Rhodes 等人最早将此法用于纳米 ZrO_2（6.5%摩尔分数，Y_2O_3）材料的成形。他们将商业纳米 ZrO_2 粉体分散在水中形成浆料，调节 pH 值到 1.2，静置 72 h 后，使含有硬团聚的大颗粒沉降至底部，而上层悬浮液中颗粒小且均匀。将上层悬浮液取出，在高速离心机下离心沉降 180 min，获得相对密度高达 74%、颗粒分布极均匀的纳米 Y-TZP 坯体，并在 1 100℃ 的低温获得致密的 ZrO_2（6.5%摩尔分数，Y_2O_3）材料如图 11.2-20 所示。M.J.Mayo 等人利用同样的方法，烧结获得晶粒仅为 80 nm、相对密度达 99.9%的纳米 Y-TZP 材料。Keizo Uematsu 等人利用离心注浆成形制备了纳米 HAp 素坯，并在 800℃下烧结获得完全致密的材料，晶粒仅为 100 nm。

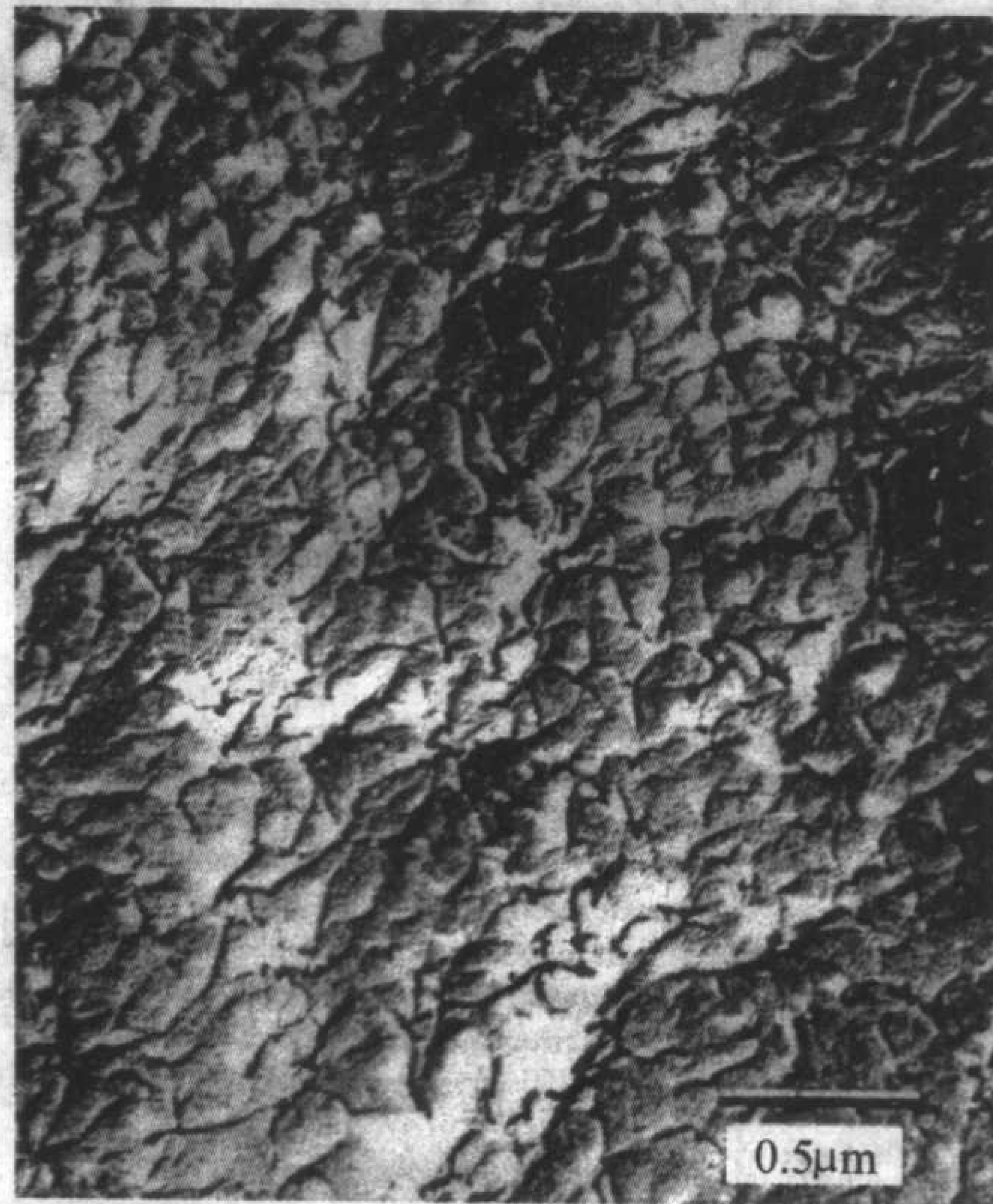


图 11.2-20　离心注浆成形 ZrO_2（6.5%摩尔分数，Y_2O_3）陶瓷的 TEM 照片

（2）渗透固化成形

渗透固化成形是一种较新型的注浆成形工艺。基本过程是：将粉体的悬浮液放在一可使液体通过但陶瓷颗粒不能通过的半透膜袋中，将半透膜袋置于采用相同溶剂的高浓度的高分子溶液中，同时保证高分子不能透过半透膜。由于半透膜内液体的化学势比半透膜外要高得多。在化学势的作用下，半透膜中的溶剂向外渗透，在理想条件下，这种渗透要达到半透膜内外的势能相同为止。即

$$\mu_0 = \mu_{poly} + \Pi_{poly} V_m \tag{11.2-7}$$

式中，μ_0 是纯溶剂的化学势能（近似等于陶瓷颗粒悬浮液中溶剂的化学势能）；μ_{poly} 是高分子溶液中溶剂的化学势能；Π_{poly} 是高分子溶液的渗透势能；V_m 是高分子溶液中溶剂的摩尔体积。化学势能可看作是一种对半透膜内的颗粒进行“压滤”的压力，这种压力非常大，可高达 12 MPa，接近于一般机械压滤的压力的极限。图 11.2-21 为其示意图。这种方法最初运用于蛋白质悬浮液的固化，近来人们将其用于纳米无机材料的成形，并成功地使粒径仅 8 nm 的 ZrO_2 颗粒成形素坯的相对密度达 47%以上。

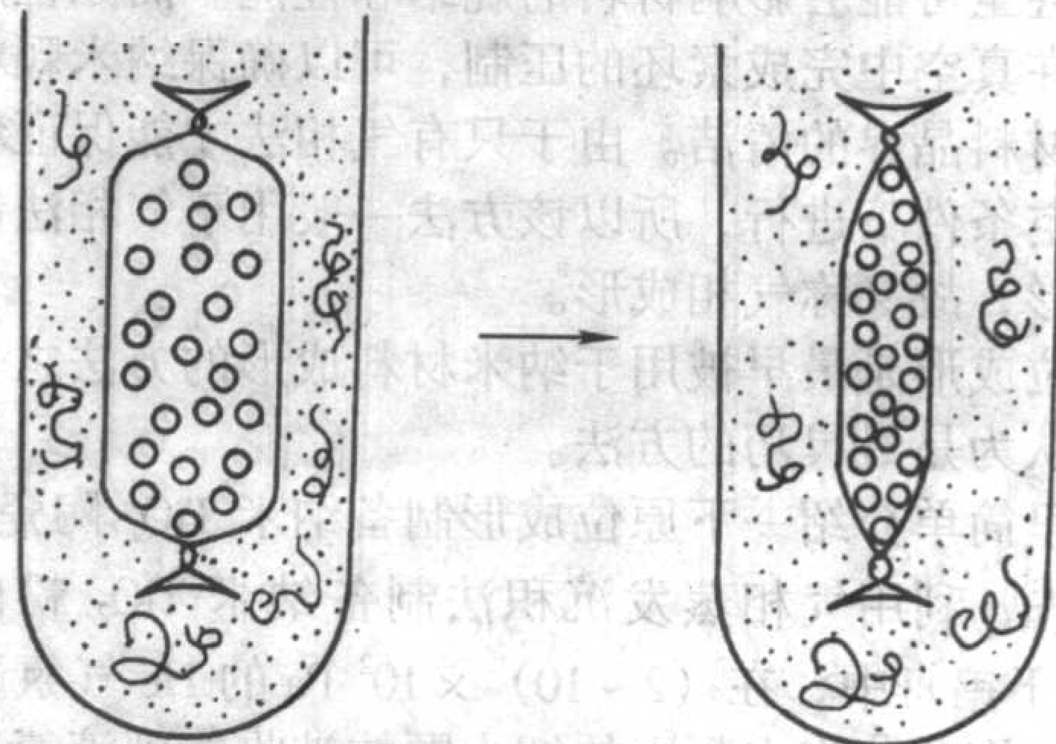


图 11.2-21　渗透固化成形示意图

(3) 凝胶浇注成形 (Gel-casting)

陶瓷凝胶浇注成形是 20 世纪 90 年代美国橡树岭国家实验室发明的一种新型胶态原位凝固技术。其主要工艺是：先将无机材料粉料分散于含有机单体的交联剂的水溶液中，制备出高固相体积分数、低黏度的浓悬浮体，然后向悬浮体中加入引发剂和催化剂，将悬浮体注膜，在一定的温度条件下引发有机单体聚合，使悬浮体的黏度剧增，从而导致原位凝固成形，再经过低温干燥后可得到强度很高的而且可机加工的坯体。作为一种新型的成形技术，这种方法的优点是：组织结构均匀，致密度高，坯体强度高，便于半成品加工。尤其适用于制备形状复杂的部件，通过金属模型，可以达到精确的尺寸要求，故又称为近净尺寸成形。该方法操作简便、成本低，有着广泛的应用前景。

到目前为止，有关凝胶浇注成形用于纳米无机材料的成形方面的研究的报道不多。仅限于纳米 ZrO_2、Si_3N_4、HAp 等少数材料。最近有人利用纳米 HAp 粉体，通过凝胶注成形获得密度超过 30% 的素坯，并在 1 000℃的较低温度下烧结获得透明羟基磷灰石材料。

(4) 凝胶直接成形

凝胶直接成形也是一种较新型的湿法成形技术。它是先通过控制反应条件，形成静电稳定的胶粒，再将所得溶胶在一定条件下进行干燥，从而使颗粒在凝胶过程中直接堆积密集，形成结构均匀、密度很高的素坯。一般的成形方法（原位成形除外），粉体制备和素坯成形是分步进行的。由于粉体制备过程中的干燥等工艺阶段很容易产生团聚，如果在成形阶段未能有效破坏，会对其后的烧结产生不利影响。凝胶直接成形与别的成形方法最大的不同之处就是粉体制备与成形过程一气呵成，省略了湿法制粉的干燥工序，从而有效地减少了团聚形成的可能，所得坯体具有更好的结构均匀性，有利于在低温下烧结纳米陶瓷。其优点包括：①颗粒不会暴露在空气中，从而避免意外的污染给烧结和材料性能带来的不利影响；②稳定的溶胶中比任何其他形式的初始粒子中的硬团聚都少，因此干燥后的坯体中的硬团聚也少，有利于烧结的进行，并可获得均匀的结构；③由于毛细管中的液体为表面张力很大的水，有利于在形成的凝胶中，实现颗粒很好的堆积和重排。图 11.2-22 是凝胶直接成形所获纳米 TiO_2 素坯的显微结构照片，据测定，其相对密度达 60% 左右。

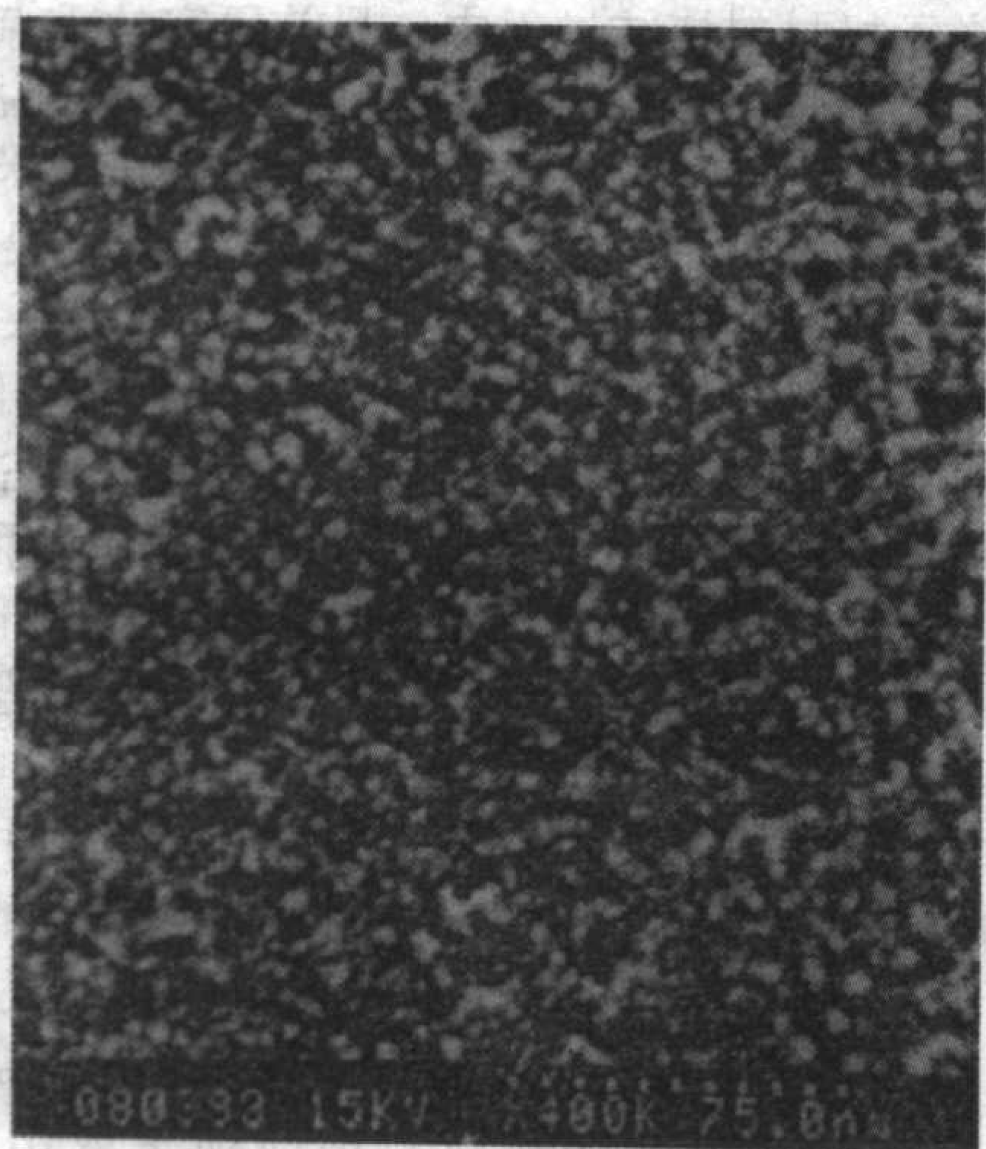


图 11.2-22　凝胶直接成形所获纳米 TiO_2 素坯的 SEM 照片

(5) 流延成形

流延成形是将浆料均匀地流到或涂到支撑板上，或用刀片均匀地刷至支撑面上，形成浆膜，经干燥形成一定厚度的素坯膜。这种膜一般厚度为 0.01 ~ 1 mm，可广泛地用于多层陶瓷、电子电路基板、多层电容器、压电陶瓷器件以及其他耐热、绝缘或导热基板上。

由于纳米粉体制成浆料的固含量较低，不易用于流延成形，故这方面的应用较少。最近，有人采用水基流延的技术，将粒径约 100 ~ 200 nm 左右的 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 制备成厚膜，并在 1 050 ~ 1 100℃下烧结致密，相对密度达 96% ~ 97%。

4　纳米无机材料的烧结

4.1　烧结过程概述

材料粉体经成形后，所得的素坯是半成品，这种半成品经过热处理并获得所需显微结构和性能的过程称为烧制 (firing)。烧制包括三个阶段，一是预烧，这一阶段温度较低，主要是要除去坯体中的一些有机黏结剂等前期的添加物；二是烧结，在一定温度下实现材料的致密化；三是冷却。在烧制过程中最重要、最关键的一步是烧结过程 (sintering process)。

烧结是无机材料制备中素坯在高温下的致密化过程和其他相关现象的总称。随着温度的上升和时间的延长，固体颗粒相互键联，晶粒长大，孔隙和晶界渐趋减少，通过物质的传递，其总体积收缩，密度增加，最后成为具有一定强度和某种显微结构的多晶烧结体。烧结是一个不可逆过程，粉体的过剩表面能是烧结过程的基本动力。烧结过程中的物质传递机制有流动传质、扩散传质和气相传质、溶解 - 沉淀等。其中属于流动传质的有黏性流动和塑性流动；属于扩散传质的有表面扩散、界面扩散和体积扩散等。多数学者认为，在烧结过程中可能有几种传质机理在起作用，但在一定条件下，某种机理占主导地位；条件变化，起主导作用的机理也有可能随之改变，并使烧结不同阶段的具体过程都有所不同。烧结可分为多种：依据烧结过程有无液相参加，烧结可分为固相烧结和液相烧结；依据烧结过程有无外压，可分有无压烧结和热压、热等静压烧结等。

根据 Coble 的定义，烧结过程通常分可为三个阶段：初期、中期和后期。烧结初期是指颗粒间接触面积从零到达平衡二面角的这一颗粒间瓶颈生长过程。烧结初期不存在晶粒生长，体积收缩也很小（3%左右）。烧结中期始于晶粒生长之时，并伴随颗粒间界面的广泛形成，到气孔网络的终结和闭气孔的形成结束。烧结中期是材料致密化的主要阶段，晶粒尺寸、气孔形状及尺寸都发生很大变化，但在此期间，气孔保持相互连通，形成连续网络，而颗粒间的界面仍是相互孤立；而不形成连续网络。中期阶段结束时，最后残余闭口气孔量约 10%，即相对密度为 90% 左右。在实际系统中，烧结初期的终点并非完全一致，即初期和中期是相互交叉的；而中期结束的终点，也并非各处同时到达。烧结后期是烧结的最后阶段，随着烧结过程中气孔变成孤立，而晶界开始形成连续网络。这一阶段孤立的气孔常位于两晶粒晶面、三晶粒间或多晶粒的结合处，也可能被包裹在晶粒中。晶界上孤立的气孔可能通过扩散消除使致密化继续进行，但速度会明显减慢，同时晶粒继续长大。这一阶段尽管收缩量不大，但晶粒生长迅速，显微结构发展很快，晶粒和气孔的性质（尺寸、分布等）决定材料最后显微结构的基本特性和基本性能。

有关烧结的模型或理论相当多，为多数人所接受的包括烧结初期阶段的双球模型和烧结中、后期的 Coble 模型等，新的发展有 Lange 等人的颗粒阵列分析及施剑林的球形气孔模型等。这些模型和理论从不同角度加深了人们对于烧结过程的理解和认识。但由于烧结的方法很多，新的烧结方法还在不断出现，且每种烧结方法的机理都可能不同，有些烧结

机理尚未被人们所认识，因此目前的烧结模型或理论都还显得不够完善，对很多重要的烧结现象都不能做出令人满意的解释。所以，人们在烧结的实践中，更多的是从研究或生产的实际需要出发，分析各种影响因素对烧结的作用，以便尽可能对材料的致密化的过程进行控制。

4.2 影响烧结的因素

烧结是一个非常复杂的物理化学过程，影响因素非常多，包括粉体自身性质及烧结温度、时间，以及气氛、压力、添加剂等。

1）粉体性质　粉体自身性质是影响烧结的主要因素。第一，不同的化学组分的粉体，烧结过程也不同；第二，粉体的显微结构对烧结过程存在极大的影响，粉体的粒度、活性及团聚状态不同，烧结过程也不同。粉体粒度越细、活性越大、团聚体越少，烧结越容易进行。

2）烧结温度　烧结温度是影响烧结最重要的因素之一。一般地，随着温度的上升，材料的蒸汽压增高、扩散系数增大、黏度降低，各种传质过程都会不同程度地加强，从而促进了致密化的进行和晶粒的长大。

3）保温时间　保温时间是影响烧结的另一种重要的因素。一般而言，延长烧结时间可以促使材料致密化和晶粒长大。不过，不同的传质过程，对烧结时间的敏感性也不一样。

4）添加剂　大量的实践证明，少量添加剂会明显改变烧结制度。添加剂的作用机制可分有形成固溶体、液相及第二相三类。前二者使用量一般较少，后者添加量一般较大，从百分之几到百分之几十不等。添加剂在烧结中所起的作用，一般分为以下几方面：①改变点缺陷浓度，从而改变某种离子的扩散系数；②在晶界附近富集，影响晶界的迁移速率，从而减小晶粒长大；③提高表面能/界面能比值，直接提高致密化的驱动力；④在晶界形成连续第二相，为原子扩散提供快速途径；⑤第二相在晶界的钉扎作用，阻碍晶界迁移。由于无机材料烧结过程的复杂性，添加剂的作用至今并未完全弄清楚。尽管如此，作为一种简便有效的手段。使用适当的添加剂来促进坯体的致密化和控制晶粒的生长，在无机材料的烧结中应用非常广泛。

5）气氛　气氛对烧结的影响非常复杂，其作用与坯体材料自身性质关系很大，同一气氛对不同材料的烧结的影响常常是不同或相反的。常见的烧结气氛包括 O_2、N_2、H_2 等。真空也可看成是一种特殊的气氛条件。

在烧结中期，气孔是相互连通的，气氛可以影响到所有的气孔－颗粒表面，通过影响表面扩散系数和表面能的大小，对材料的烧结产生影响。在烧结后期，由于不同气氛在固体中的扩散、溶解能力不同，因而使坯体中闭气孔内的气体排除难易也不一样。气体原子尺寸越小，扩散系数就越大，气体排出就快，闭气孔就越容易消除，致密化加快；反之亦然。此外，气体介质与烧结物之间有化学反应，也会对烧结产生影响。如在氧气氛中，由于氧被烧结物表面吸附或发生化学作用，使晶体表面形成正离子缺位型的非化学计量化合物，正离子空位增加，扩散和烧结被加速，同时使闭气孔中的氧可以直接进入晶格，并和 O^{2-} 空位一样沿表面进行扩散。这样，凡是正离子扩散起控制作用的烧结过程，氧气氛或氧分压较高是有利的；反之，对于那些容易变价的金属氧化物，则还原气氛可以使它们部分被还原成氧缺位型的非化学计量化合物，也会因 O^{2-} 缺位增多而加速烧结。

6）压力　在烧结过程中施加压力是一种常用的促进材料致密化的手段，可以保证在较低温度和较短时间内制得高致密度的烧结体。压力的影响作用一般可分为两方面：一是促进扩散，在无机材料的烧结后期，坯体中闭气孔的气体压力增大，抵消了表面张力的作用，此时，闭气孔只能通过晶体内部扩散来充填，而体积扩散比界面扩散要慢得多，致密化变得困难，外压可以提供额外的推动力以补偿被抵消的表面张力，使烧结得以继续和加速；二是促进塑性流动，在热压条件下，坯体可能表现出某种非牛顿型流体性质，当剪应力超过其屈服点时将出现流动，传质速率加大，闭气孔可由此得以消除。

4.3 纳米无机材料的烧结

从表面上看，纳米无机材料的烧结与普通无机材料的烧结并没有太大的区别。烧结技术相同，不外乎都是无压烧结、热压、热锻等；烧结过程也相同，都是按传统的观点分为初期、中期和后期三个阶段。但是，由于纳米粉体与普通微米、亚微米粉相比，颗粒要小得多，表面能高，材料的烧结驱动力亦随之剧增，扩散速率的增加以及扩散路径缩短，大大加速了整个烧结过程。因此纳米无机材料的烧结呈现出很多与普通无机材料烧结不同的特点。

① 烧结温度与普通无机材料相比大幅度降低，烧结中三个阶段的温度都较低。以纳米 Y-TZP 为例，烧结初期一般在 800～900℃之前结束，中期在 1 150～1 180℃左右结束，中期结束时坯体的相对密度可达 95%左右。之后则进入烧结后期。整体烧结温度比普通的 Y-TZP 材料低数百度。

② 坯体致密化迁移机理也有变化。各种扩散的活化能下降。同样以纳米 Y-TZP 材料的烧结为例，有人计算出其晶界扩散的活化能为 300 kJ/mol，大大低于普通 Y-TZP 材料的相应的活化能。另外还可能出现某些新的扩散形式，如 Mayo 等人测算出纳米 Y-TZP 材料在烧结后期有一极低的扩散活化能，表明可能存在某种现在还不很清楚的扩散机制。

③ 受粉体团聚状态的影响明显。大量的纳米无机材料的烧结行为表明，纳米粉体只有在无团聚或团聚体较少时才在较低温度下实现致密化，而含有大量硬团聚的纳米粉体由于差分烧结等影响，其烧结温度往往很高，甚至根本无法致密化。而普通粉体由于本身颗粒较粗，团聚现象不明显，对烧结的影响基本上可忽略不计。

此外，还有其他一些新的特点。

这些特点使得纳米无机材料的烧结与普通无机材料的烧结相比显得更加复杂多变，以至于现有的经典理论甚至在预测致密度与烧结时间的关系也很困难。

在纳米无机材料烧结过程中，目前研究的重点、也是最重要的问题，就是如何控制晶粒的生长，换句话说是如何使材料在晶粒不长大的前提下实现致密化。由于纳米颗粒表面能大，生长迅速，即使在快速烧结的条件下或很低的温度下，也容易长到 100 nm 以上，因此迄今为止解决这一问题依然显得十分困难，没有哪一种烧结方法和工艺可以确保使得各种无机材料的晶粒都可控制在纳米级。现在一般的做法，除了前面已叙述的使用性能良好的粉体、采用新型的成形方法外，还是从影响材料烧结因素入手，分析温度、时间、压力等因素对晶粒生长的影响，由此选择适当的烧结技术和工艺手段。多数人认为，在制备纳米无机材料时，在确保材料致密化的前提下，烧结温度越低越好，时间越短越好，压力越高越好。另外，适当的气氛或适当的添加剂，在适当的工艺条件下，可使纳米无机材料烧结达到晶粒无明显长大而致密度很高，也已为实验所证明。需要说明的是，由于添加剂有可能导致材料性能损害或出现新的变化，所以无论深度和广度，在纳米无机材料的制备上，通过引入添加剂以抑制晶粒的生长的研究和应用，都还远远不够。

4.3.1 无压烧结

虽然从烧结理论上看，无压烧结的过程也许相当复杂，

但这并不妨碍无压烧结依然是最基本的一种烧结方法，设备简单、易于工业化生产。现在这种方法也被广泛地应用于纳米无机材料的烧结，主要通过烧结制度的选择来达到在晶粒生长最少的前提下使坯体实现致密化。因为在材料的烧结过程中，颗粒粗化（coarsening）、素坯致密化（densification）、晶粒生长（grain Growth）三者的活化能不相同，其中 $Q_g > Q_d > Q_c$，因此这三者的动力学过程与温度有不同的依赖关系，即颗粒粗化、素坯致密化、晶粒生长三者主要在不同的温度区间进行。利用这种关系，就可通过烧结温度的控制，获得致密化速率大、晶粒生长较慢的烧结条件。烧结制度的控制，主要是控制升（降）温速率、保温时间及最高温度等。

总的说来，由于无压烧结时，可控制的因素较少，主要是温度制度（在烧结非氧化物时还需控制气氛），故对材料烧结的控制相对比较困难，致密化过程受到粉体性质、素坯密度等因素的影响十分严重，通过无压烧结实现高致密化、同时晶粒几乎不生长的目的十分困难。事实上，到目前为止，通过无压烧结可获得的纳米无机材料（相对密度≥98%，晶粒≤100 nm）较有限。但另一方面，这种控制上的单纯有利于人们分析、理解纳米无机材料烧结机理，加上设备简单、价廉，因此无压烧结至今依然是一种十分重要的制备纳米材料的方法。

近年来，在制备纳米无机材料时，对等温烧结、快速烧结、分段烧结等烧结方式的研究较多。另外，在烧结过程中，充分利用材料本身的一些特性（如因相变产生的热量）来促进材料的低温致密化也是一种比较有效的手段。

(1) 等温烧结

等温烧结的出发点是控制烧结温度在晶粒快速长大的温度之下，通过长时间保温实现致密化，这样晶粒快速长大的活化条件不能满足，晶粒生长缓慢，从已知的文献看，等温烧结在纳米无机材料的制备中应用较广泛，效果也较显著。P. Duran 等人将无团聚的 ZrO_2 成形后，在 1 000℃下保温 100 h，得到纳米的 Y-TZP 材料，致密度达 99.9%，晶粒小于 100 nm。等温烧结成功的关键在于控制烧结温度。研究表明：对于纳米无机材料，当烧结温度过高，晶格扩散成为主要的扩散形式时，晶粒生长就会大大加速，因此必须使烧结温度保持在晶界扩散为主的范围内。

(2) 快速烧结

快速烧结是近年发展较快的一种控制烧结制度的方式，一般在梯度炉或管式炉中进行。快速烧结的思想是源于人们对于烧结机制的一种认识。从烧结理论上看，在低温下烧结受表面扩散控制，而表面扩散只能导致颗粒间颈部的键联而不能真正促进致密化，但同时却会导致晶粒的长大；在更高的温度下，晶界扩散、体积扩散等机制开始启动，这些扩散虽然也会导致晶粒长大，但同时也会促进致密化。这样，采用极高的升温速率，直接跃过以表面扩散为主的低温阶段，不仅可减少晶粒的生长，也可使在高温阶段因晶粒较小，烧结动力更大。另一方面，控制保温时间极短，又可避免高温长时间烧结导致的晶粒长大。这样就可达到快速致密化和抑制晶粒长大的目的。快速烧结已成功地烧结出致密的 Al_2O_3、$BaTiO_3$ 等材料。

虽然从表面上看，快速烧结似乎特别有利于纳米无机材料的制备，而且近年来也有不少人试图用此方法制备纳米无机材料，还有过获得晶粒仅 90 ~ 110 nm 左右的 Y-TZP 材料的报道，但不成功的报道也不少。因此目前对该方法是否对制备纳米无机材料有效还有不同的观点。如有人认为快速烧结对纳米颗粒的长大没有明显的影响，而对于促进块体的致密化则仅限于较粗的亚微米素坯。

(3) 分段烧结

分段烧结是在烧结的不同阶段，采用不同的升温速率和保温时间。如果烧结制度设计巧妙，可以取得极佳的效果，实现既可使材料致密化又不会使晶粒长大。这种方法在纳米无机材料的制备过程中也得到应用，不同的研究者采用的烧结制度也不一样。

分段烧结纳米无机材料最成功的是二步烧结。利用这种方法，已经成功地烧结出致密的纳米 SiC 和 Y_2O_3 材料，晶粒分别仅为 40 nm 和 60 nm。

下面简要介绍一下 Chen 等人利用二步烧结法制备出晶粒仅 60 nm 的纳米 Y_2O_3 材料。

二步烧结法的目的就是要避开烧结后期的晶粒生长过程。其基本做法是：首先，将烧结温度升高至较高的温度，使坯体的相对密度达到 70% 左右；然后将烧结温度降至一较低温度下保温一段时间，烧结继续进行而实现完全的致密化，这一阶段晶粒没有明显生长。图 11.2-23 是二步烧结法制备纳米 Y_2O_3 材料粒径-密度变化曲线。从图上可以看到：首先将烧结温度升高至 1 310℃或 1 250℃，然后降至 1 150℃下保温 20 h。在保温期间，Y_2O_3 可在晶粒不生长的条件下，实现致密化。图 11.2-24 是这种纳米 Y_2O_3 材料微结构照片。

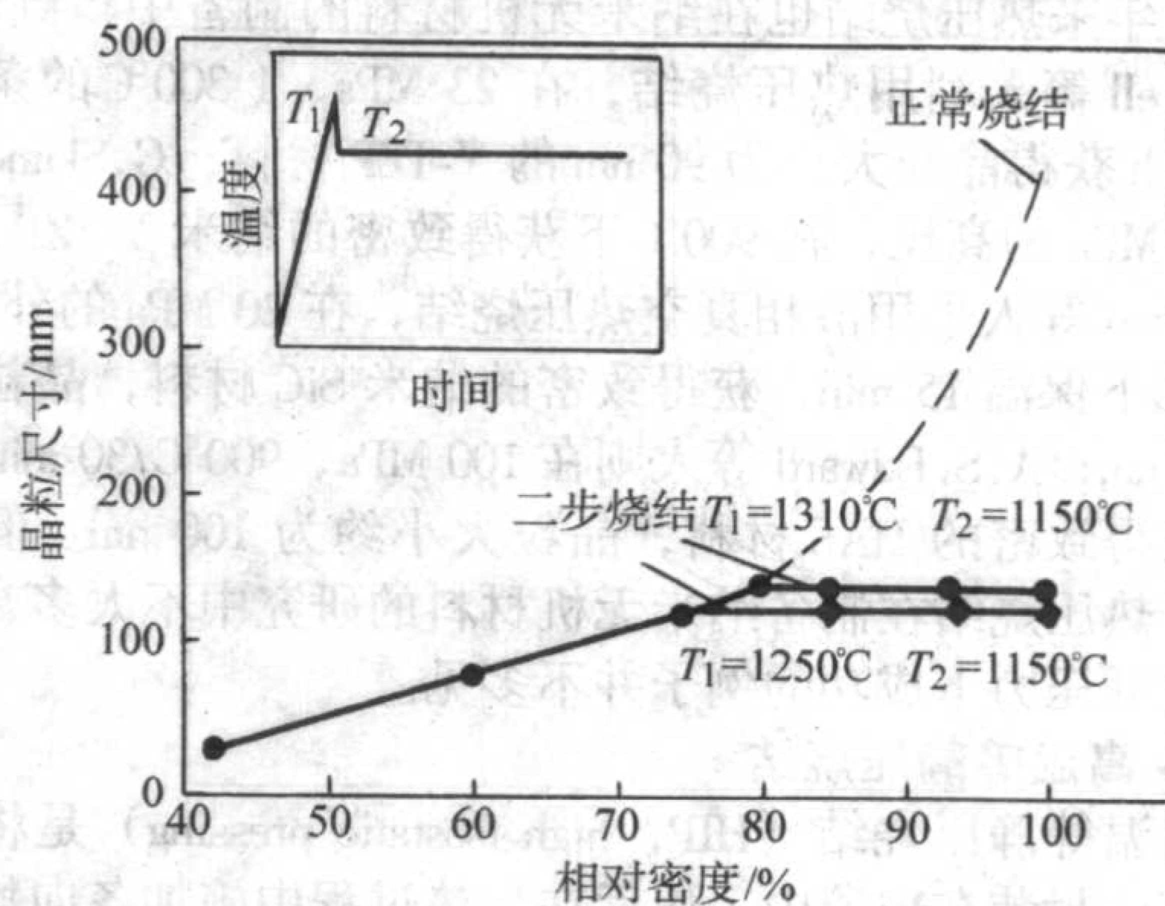


图 11.2-23 二步烧结法制备纳米 Y_2O_3 材料的晶粒-密度变化曲线

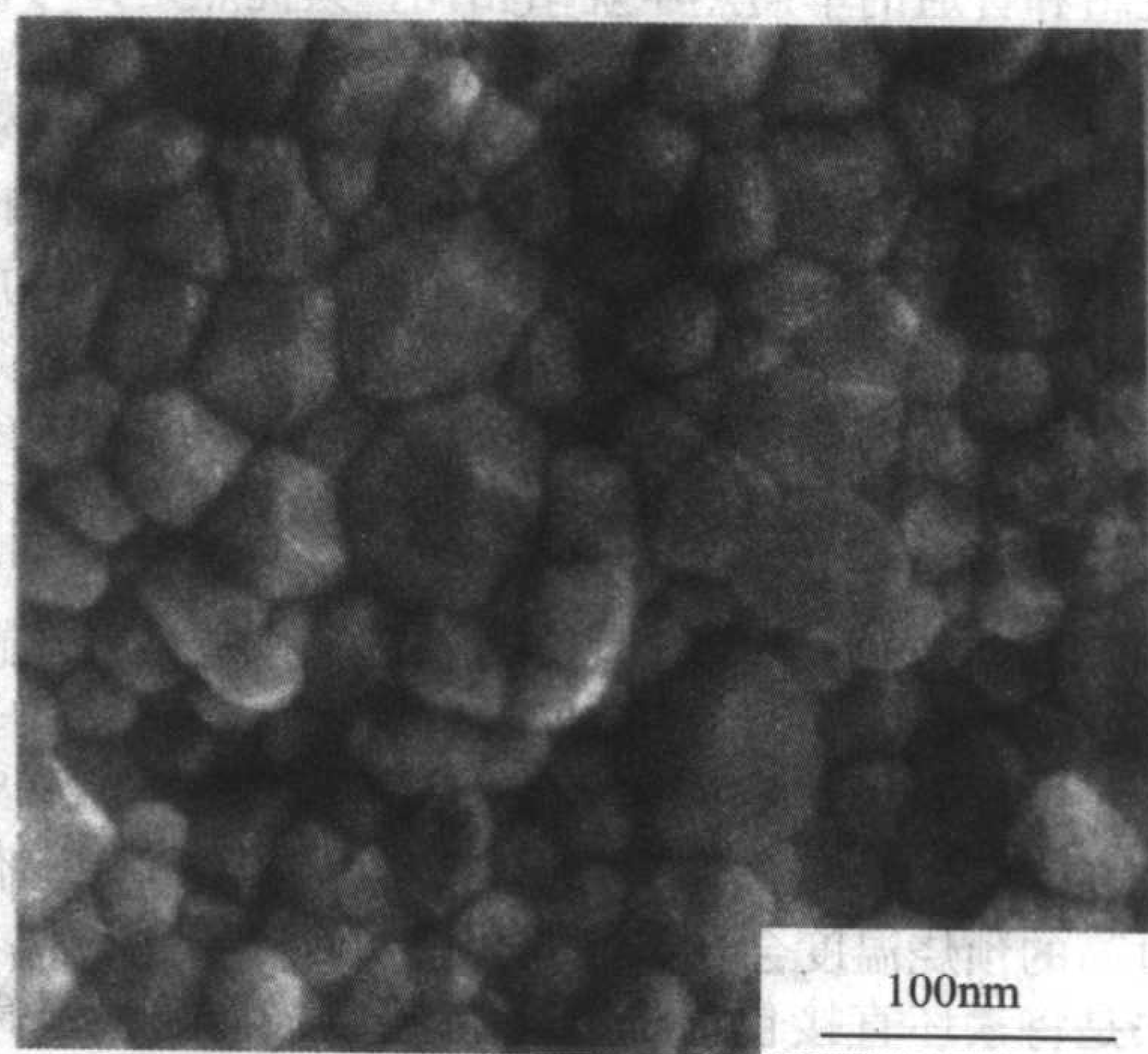


图 11.2-24 纳米 Y_2O_3 的 SEM 照片

研究表明，二步烧结法成功烧结纳米 Y_2O_3 材料的关键点在于：在第一步烧结中使相对密度达到 70% 以上，这时候 Y_2O_3 坯体中的气孔都处于不稳定状态，在第二步烧结中通过长时间的保温，晶界扩散的作用会逐渐将这些气孔排出，同时保持整个颗粒网络（particle network）的结构不变。从烧结理论上看，二步烧结法是通过巧妙地控制温度的变化，在抑制晶界迁移（这将导致晶粒生长）的同时，保持晶界扩散（这是坯体致密化的动力）处于活跃状态，来实现在

晶粒不长大的前提下完成烧结的目的。

4.3.2　真空烧结

真空烧结就是在烧结过程中抽去气体，使炉膛保持在真空的状态，素坯在不受任何气氛干扰的条件下完成烧结。真空烧结常用于合金及透明陶瓷的烧结。

真空烧结也用于纳米无机材料的制备。人们发现，同样的纳米 ZrO_2 粉体，采用真空烧结可以在比空气中的无压烧结时的致密化温度低一二百度，从而有利于获得纳米无机材料。究其原因，可能是因为真空烧结能避免气孔中因空气存在而导致的负烧结压力，并能增加扩散行为。

4.3.3　热压烧结

热压烧结是在加热粉体的同时施加一定的压力，使样品的致密化主要依靠外加压力作用下物质的迁移而完成。热压烧结分真空热压烧结、气氛热压烧结、连续热压烧结等。对很多微米、亚微米无机材料的研究表明，热压烧结与常压烧结相比，烧结温度低很多，而且烧结体中气孔率也低。另外，由于在较低温度下烧结，就抑制了晶粒的生长，所得的烧结体晶粒较细，且有较高的强度。热压烧结广泛地用于在普通无压条件下难以致密化的材料的制备。

近年来热压烧结也在纳米无机材料的制备中得到应用。如 Bourell 等人利用热压烧结，在 23 MPa、1 300℃的条件下烧结 1 h 获得晶粒大小为 90 nm 的 Y-TZP 材料；G.Skandan 采用 400 MPa 的高压，在 900℃下获得致密的纳米 Y-TZP 材料；M.Mitomo 等人采用液相真空热压烧结，在 20 MPa 的外压下，1 750℃下保温 15 min，获得致密的纳米 SiC 材料，晶粒大小约 110 nm；A.S.Edward 等人则在 100 MPa、900℃/30 min 的条件下获得致密的 HAp 材料，晶粒大小约为 100 nm。但总的来说，热压烧结在制备纳米无机材料的研究中不太多，特别是在较低压力下成功的例子并不多见。

4.3.4　高温等静压烧结

高温等静压烧结（HIP，high isostatic pressing）是将一多孔的坯体封装在玻璃中，然后在加热过程中施加各向均衡的气体压力，从而使材料显微结构更加均匀。高温等静压烧结结合了无压烧结和普通单向热压烧结两者的优点。与传统的无压烧结和普通的单向热压烧结相比，其优点是：可在较低烧结温度下制备出微观结构均匀、晶粒较细且完全致密的材料，并可制备出形状复杂的产品，特别是在制备纳米无机材料时，对粉体的要求不高，甚至团聚严重的粉体也可以致密化，这可能与高温等静压过程中存在的微观剪切应力有关。虽然 HIP 是一种很有潜力的烧结技术，但是，由于封装材料的软化温度通常大大高于或低于 600～1 100℃（对很多纳米材料都是最佳的烧结温度），因此在纳米材料的制备方面的应用尚不广泛。

HIP 烧结纳米材料时有两种做法。一种是将素坯预烧达到较高的密度后再包封（或者不包封）做高温等静压处理。如 Chaim 等人将坯体在 1 100℃下预烧 6 h，再在 1 250℃等静压 2 h，获得致密的纳米 Y-TZP 陶瓷，晶粒约 63 nm。他们发现，过高的预烧温度会导致晶粒长大，对致密化不利。另一种做法是将素坯直接包封进行高温等静压。Uematsu 等人利用高温等静压，在 800℃下烧结获得完全致密的透明 HAp 陶瓷，晶粒仅为 100 nm；Shinoda 等人利用高达 980 MPa 的高温等静压，在 1 600℃下烧结获得相对密度达 97%的纳米 SiC 材料，晶粒大小仅为 30 nm 左右。值得注意的是，烧结后 SiC 晶粒的大小与原始粉料相同，在烧结过程中没有明显长大的迹象。

4.3.5　热煅烧结

无论从结构还是从致密化机理上看，热煅压烧结（hot-forging）与热压烧结都很相似，都是在烧结过程中对样品施加外压，都是通过增加扩散和塑性形变来促进材料的烧结。二者唯一不同的地方是热煅压中样品要先成形，而烧结中不像热压一样使用模具限制样品的径向形变。由此带来几个好处，一是外压不受模具承受极限的限制，热煅可在比热压高得多的压力下进行；二是样品形变更大，塑性滑移作用更明显，特别是热煅过程中有明显的宏观剪切应力和形变，可以将材料中的气孔压扁并最终排出，有利于材料的致密化；三是设备结构简单，不需要特别的气氛保护，标准的高温实验装置即可用于热煅，与热压或热等静压相比更具有应用价值。因此，热煅作为一种技术、经济上很有潜力的烧结手段，受到广泛的关注。此外，热煅还是一种提高材料强度、韧性和耐磨性能的有效手段。热煅的缺点是可能由于剪切应力分布不均匀而使材料密度不均匀，另外只能烧结简单形状的样品。

与热压、热等静压相比，热煅在纳米材料的制备中应用广泛得多，从理论到实验都进行了很多工作，目前已有相当多的利用热煅制备晶粒小于 100 nm 的纳米 TZP 材料的报道。如 Winnubst 等人利用 950℃下预烧的素坯，在 1 100℃下热煅获得相对密度达 94%的 Y-TZP 材料，晶粒约 100 nm。

研究结果表明，热煅对于抑制晶粒生长相当有效，同样的粉体，在烧结密度同样达到 99%时，热煅的晶粒只有 40 nm，而无压烧结的晶粒已达 1 μm；研究还表明，采用热煅压可比热压或热等静压在更低的压力或温度下获得致密化的纳米无机材料。有人认为，在热煅的过程中，同时存在三种致密化机制：应变控制的气孔闭合，应力促进的扩散以及气孔曲率导致的扩散。其中，应变控制的气孔闭合是排除或“压碎”坯体中大气孔（大于晶粒）的原因，这种晶粒间塑性滑移而“压碎”大气孔对于团聚严重的粉体也同样有效；应力促进的扩散则对比晶粒更小的气孔的排除起作用；而更小的气孔则由于自身曲率很大，很快自身就会消失。由于塑性滑移速率快，大气孔很快就会排除、消失，使材料的密度迅速提高，同时由扩散控制的小气孔的排除速率慢，这些残存在晶界上小气孔对晶粒的生长起到抑制作用——这样就容易获得致密度高而晶粒细小的纳米材料。

4.3.6　超高压烧结

超高压烧结是普通热压烧结的进一步发展。人们在热压、热煅烧结纳米材料的过程中发现，如果压力低于一定的值，对于纳米材料的烧结不会有明显的影响，只有当外压达到某一阈值后，才会对纳米材料的烧结产生明显的促进作用。这是因为外压对材料的致密化作用很重要的一点是通过晶界滑移来实现的，而晶界滑移的产生，必须首先具有新表面产生所需的足够的能量。研究还表明，阈值的大小与粉体颗粒大小有关，粉体越细，则阈值越高，如图 11.2-25 所示。由于纳米粉体的颗粒细，阈值远远高于普通粉体，而普通热压烧结时外压较小，因此在致密化过程中所起的作用很有限。为了克服这一缺点，人们越来越倾向于使用更高的压

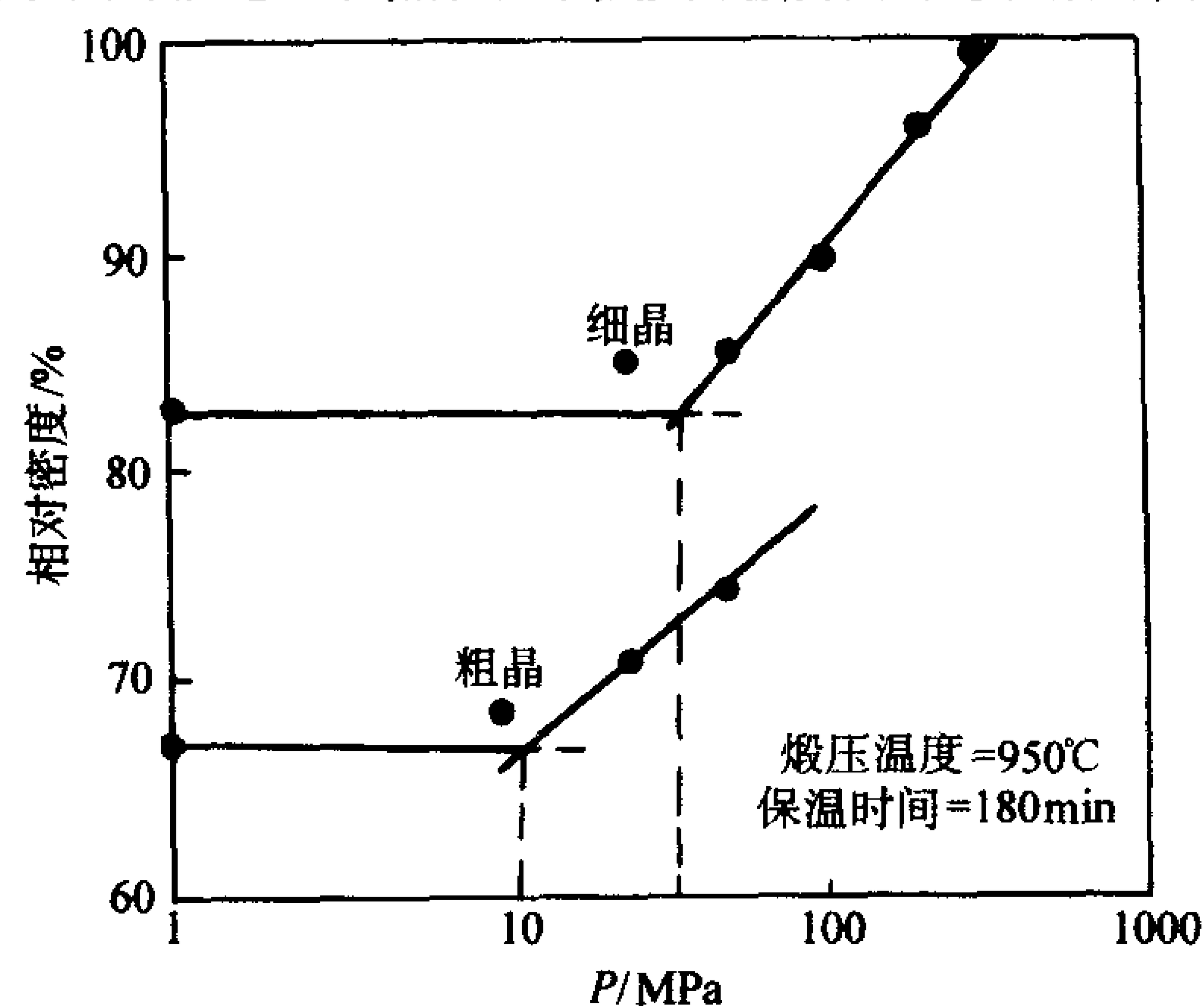


图 11.2-25　烧结压力与烧结密度的关系

力，超高压烧结在纳米无机材料制备上应用就成为一种必然的选择。现在对于超高压并没有明确的定义，一般习惯上认为超过1 GPa的压力为超高压。

超高压烧结在制备纳米TiO_2材料方面的研究开展得较早。Liao等人以锐钛矿相纳米TiO_2粉为原料，在1.5 GPa、400℃的条件下获得相对密度达95%的纳米金红石相TiO_2，晶粒仅为44 nm。他们发现，压力的提高有利于获得晶粒细的材料，这是由于更高的压力下能导致更多的金红石相晶核生成。

Mishar.R.S、S.C.Lian等人对超高压烧结制备纳米Al_2O_3进行了研究。S.C.Lian等人采用化学气相沉积法制得晶粒为18 nm的γ-Al_2O_3粉体，将所得粉体在500 MPa的压力下压成素坯，然后用钽箔和铝箔将素坯包裹起来以避免与石墨坩埚直接接触。将反应池置于高压装置的压头间，在8 GPa、800℃下烧结15 min所得纳米Al_2O_3材料，图11.2-26是这种纳米Al_2O_3材料的显微结构照片。

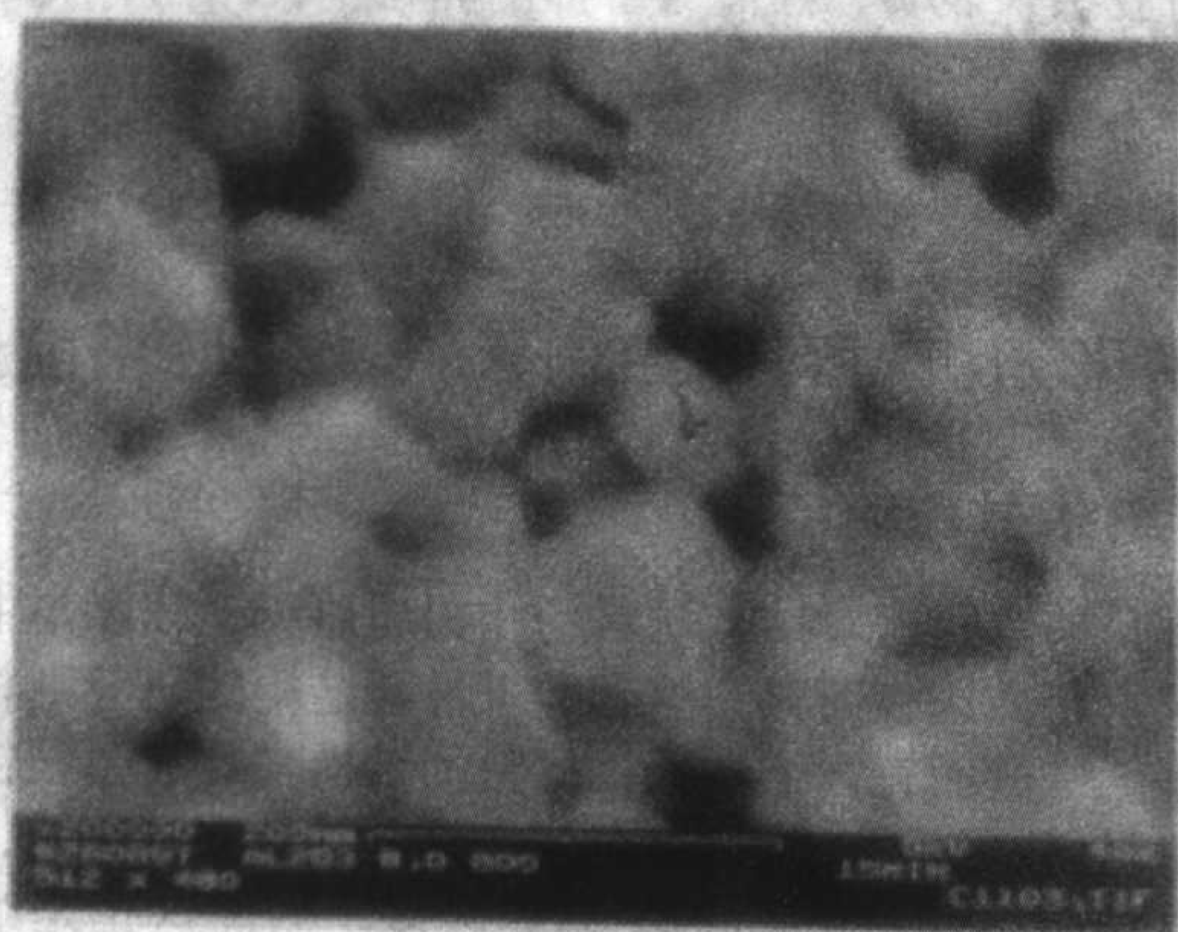


图11.2-26 超高压烧结所获纳米Al_2O_3材料的SEM照片

将极高的烧结压力与极短的烧结时间相结合，便形成超高压快速烧结。现在已有利用超高压快速烧结制备纳米无机材料的报道。王明智等人利用5 GPa的超高压，在1 350℃下烧结10 s，获得致密度达99.5%以上的纳米ZrO_2材料，晶粒约60 nm；袁望治等人在4 GPa的超高压下、1 000～1 200℃烧结2 min得到致密度为99.3%、晶粒为40～70 nm的ZrO_2纳米材料。

超高压烧结也可用于非氧化物纳米无机材料的制备。中科院金属研究所李亚利等人对纳米非晶Si_3N_4粉的超高压烧结进行了研究。他们利用激光法制备的纳米Si_3N_4非晶粉，在5 GPa、950℃的条件下，获得棕色透明的致密（98%）纳米非晶块体。

4.3.7 放电等离子（SPS）烧结

SPS是一种新型的烧结技术。该技术是利用脉冲能、放电脉冲压力和焦耳热产生的瞬时高温场来实现高效的烧结。图11.2-27是SPS烧结系统的结构示意图。从该示意图可以看出，SPS烧结是压力烧结的一种。但SPS与传统的热压烧结有很大的不同。传统的热压烧结主要是通过通电产生的焦耳热（I^2R）和加压造成的塑性变形这两个因素来促使烧结过程的进行。而SPS过程除了上述作用外，在压实颗粒样品上施加了由特殊电源产生的直流脉冲电压，并有效地利用了在粉体颗粒间放电所产生的自发热作用。因而具有一些新的特点。

① 在SPS状态有一个非常重要的作用，在粉体颗粒间高速升温后，晶粒间结合处通过热扩散迅速冷却，施加脉冲电压使所加的能量可在观察烧结过程的同时高精度地加以控

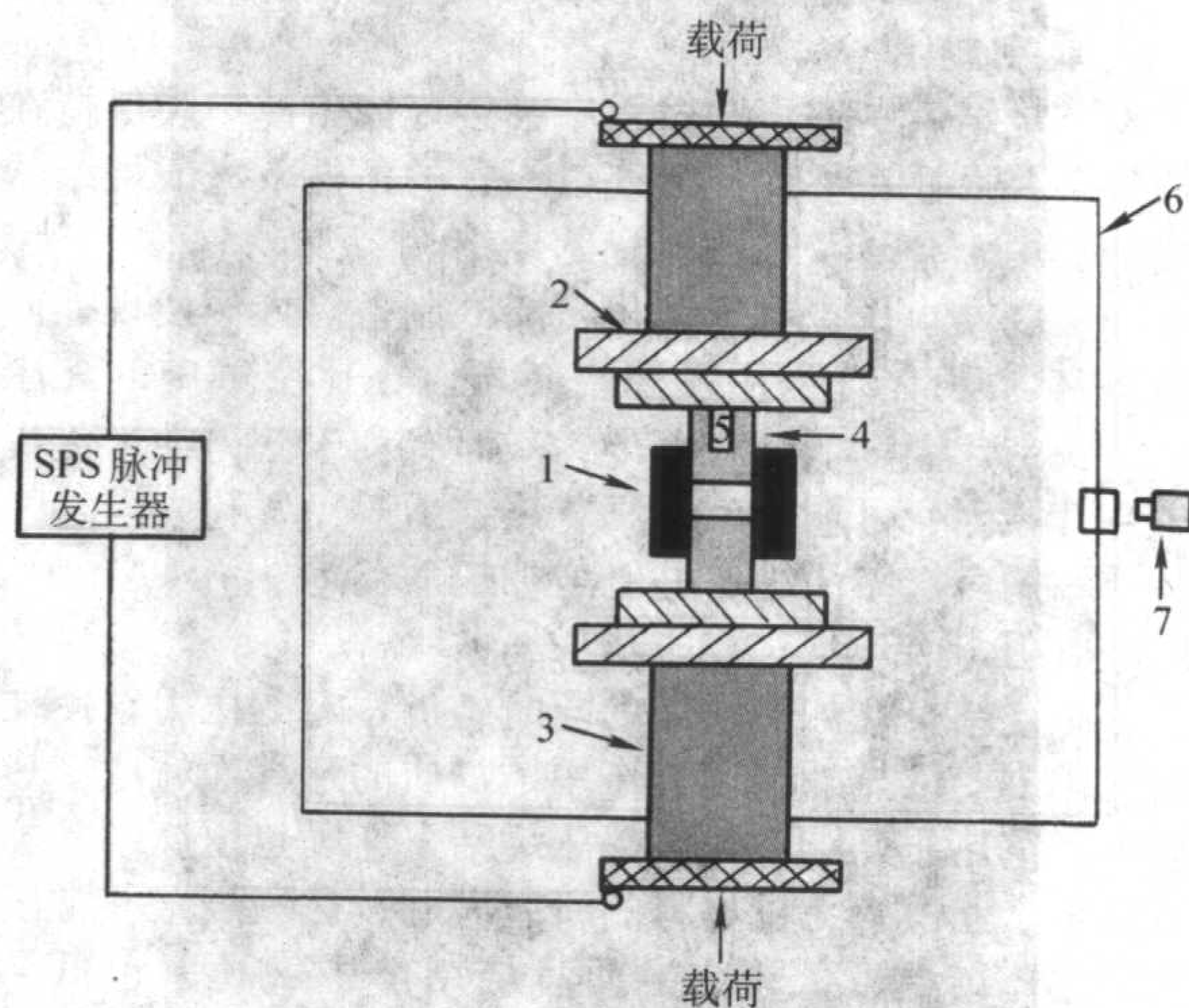


图11.2-27 SPS烧结系统的结构示意图
1—石墨模具；2—模具盖；3—压头；4—冲头；
5—样品；6—真空室；7—光学温度计

制，电场的作用也因离子高速迁移而造成高速扩散。通过重复施加开关电压，放电点（局部高温源）在压实颗粒间移动而布满整个样品，这就使样品均匀地发热和节约能源。能使高能脉冲集中在晶粒结合处是SPS过程不同于其他烧结过程的一个主要特点。

② SPS过程中，当在晶粒间的空隙处放电时，会瞬时产生高达几千度至一万度的局部高温，这在晶粒表面引起蒸发和熔化，并在晶粒接触点形成"颈部"，对金属而言，即形成焊接状态，由于热量立即从发热中心传递到晶粒表面和向四周扩散，因此所形成的颈部快速冷却。因颈部的蒸汽压低于其他部位，气相物质凝聚在颈部而达成物质的蒸发－凝聚传递。与通常的烧结方法相比，SPS过程中的蒸发－凝聚的物质传递要强得多，这是SPS过程的另一个特点。

③ 同时在SPS过程中，晶粒表面容易活化，通过表面扩散的物质传递也得到了促进，晶粒受脉冲电流加热和垂直单向压力的作用，体扩散、晶界扩散都得到加强，晶粒间的滑移也有可能加强，从而加速了烧结致密化的过程，因此用比较低的温度和比较短的时间就可以得到高质量的烧结体。

SPS系统可用于短时间、低温、高压（500～1 000 MPa）烧结，也可以用于低压（20～30 MPa）、高温（1 000～2 000℃）烧结，因此可广泛地用于金属、陶瓷和各种复合材料、梯度功能材料的烧结，包括一些用通常方法难以烧结的材料，例如表面容易生成硬的氧化层的金属钛和金属铝用SPS可以在短时间烧结到99%～100%致密。

SPS也可用于纳米无机材料的烧结，如ZnO、Y-TZP、Si_3N_4、HAp-ZrO_2（3Y）、$BaTiO_3$等。不过由于纳米粉体烧结过程中晶粒生长极快，真正通过SPS烧结获得的纳米无机材料并不太多。中科院上海硅酸盐研究所李强等人利用SPS技术，在550℃的低温下获得相对密度达98.5%的纳米ZnO材料，晶粒大小约为100 nm。图11.2-28是用SPS烧结的纳米ZnO材料的显微结构照片，烧结温度为550℃。

4.3.8 微波烧结

微波烧结也是陶瓷的快速烧结方法之一。它是利用微波直接与物质粒子（分子、离子）相互作用，利用材料的介电损耗使样品直接吸收微波能量从而得以加热烧结的一种新型烧结方法。微波烧结技术的研究始于20世纪70年代，在80年代中期后得到迅速发展，被广泛用于多种现代无机材料的烧结，如氧化铝、氧化锆、莫来石等。微波烧结的特点是：①独特的加热机制，微波烧结是通过微波与材料直接作用而

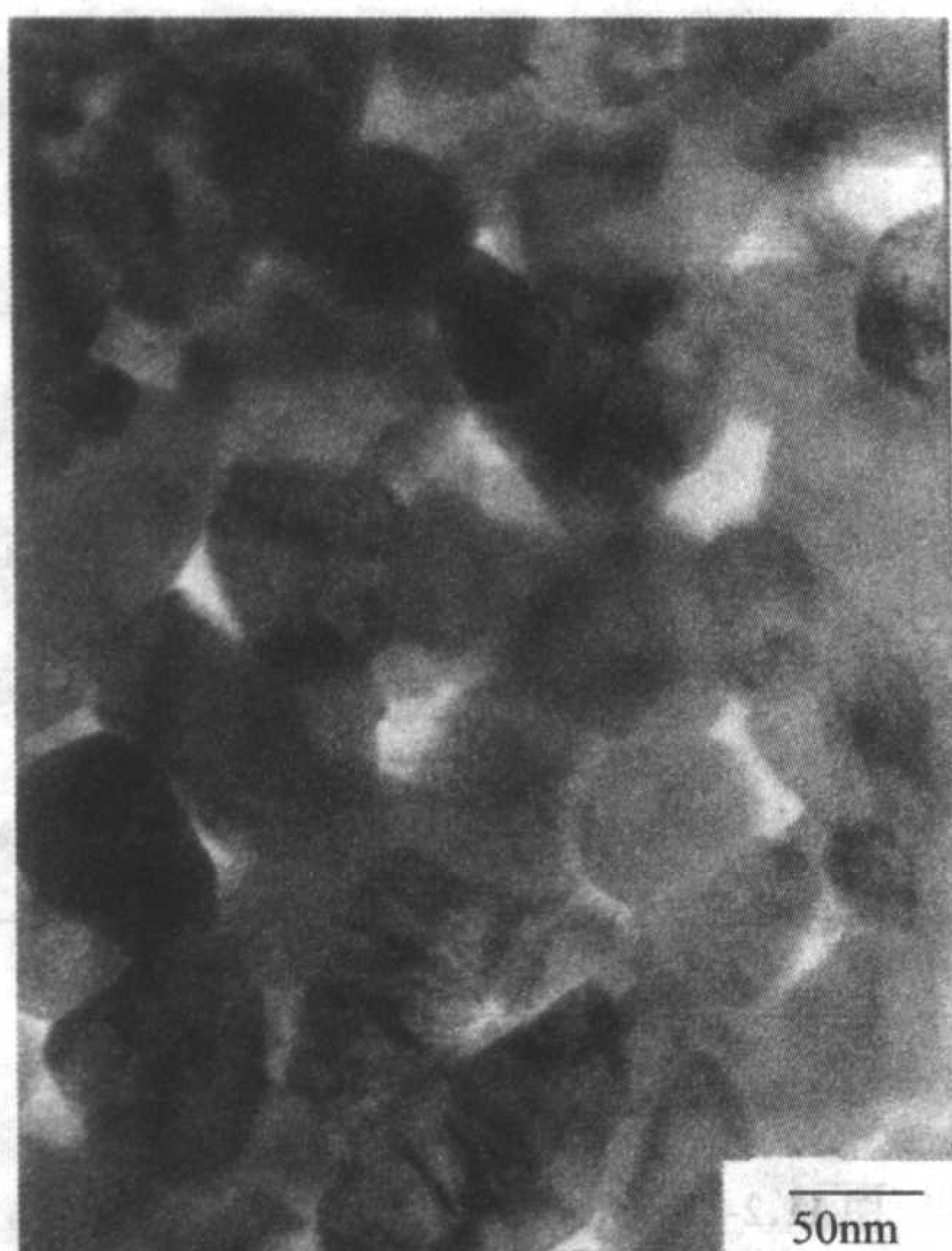


图 11.2-28 SPS 烧结的纳米 ZnO 的 TEM 照片

升温的，与一般的传热（对流、辐射）完全不同，样品自身可被视作热源，加热过程中样品一方面吸收微波能，另一方面通过表面辐射等方式损失能量；②这一独特的加热机制使得材料升温不仅取决于微波系统特性如频率等，还与材料介电特性，如介电损耗有关，介电损耗越高，升温速率越快；③特殊的升温过程，由于材料介电损耗还与温度有关，故材料升温过程中，低温时电子损耗低故升温速率慢，一定温度时由于介电损耗随温度升高而增大故升温速率加快，更高温度时由于热损失速率减慢，一般速率约 500℃/min。

微波烧结技术也被用于纳米粉体如 ZnO、HAp、Al_2O_3、ZrO_2、TiO_2 等的烧结的研究。S. Vijayan 等人对离心注浆成形的纳米 HAp 素坯进行微波烧结，5 min 内使材料相对密度达 95%，晶粒大小为 200～300 nm。但到目前为止，真正成功地烧结出晶粒小于 100 nm 的材料的实例似乎很少。有人发现，用微波烧结纳米材料时，材料密度与晶粒尺寸、相变与温度之间的关系与普通无压烧结时十分相似，没有明显的区别。

4.3.9 爆炸烧结

爆炸烧结是利用炸药爆炸产生的瞬间巨大冲击力和由此产生的瞬间高温使材料被压实烧结的一种致密化方式。虽然和压力烧结一样，这种方法也是利用高压和一定温度使材料致密化，但这种压力是瞬间冲击力而非静压力，高温是由于在冲击力作用下颗粒相互摩擦作用而间接引起，而并非直接加热产生。粉体在冲击波载荷下，受绝热压缩及颗粒间摩擦、碰撞和挤压作用，在晶界区域产生附加热能而引起烧结。在爆炸烧结过程中，颗粒扩散传质基本不起作用，而塑性流动是主要的致密化机制。所以这是一种区别于传统压力烧结方法的特殊方法。

爆炸烧结最初用于某些特殊材料如金刚石、立方氮化硼等的合成。从 20 世纪 80 年代开始，爆炸烧结被用于一些无机材料的制备。由于爆炸烧结具有持续时间极短（10^{-6} s），同时动压极高（几十吉帕）的特点，所以可以在有效地抑制材料晶粒生长的同时，使粉体颗粒发生塑性流动而实现致密化。利用这一特性，爆炸烧结可用来制备纳米无机材料，特别是获得一些其他烧结方法很难制备的纳米材料，如 Al_2O_3、SiC、Si_3N_4 等。

中科院力学研究所高举贤等人利用黑索今和铵油混合炸药，采用柱形装药聚合激波烧结技术，制备了纳米 SiC、Si_3N_4 材料，致密度分别达到 95% 和 92%，而晶粒大小与原始粉末的晶粒大小相当，没有明显长大。

钟盛文等人利用 TNT、2 号岩石炸药和少量 RDX 配制的混合炸药和粉体预热技术，爆炸烧结获得相对密度为96%～100%的纳米 Al_2O_3 材料，晶粒大小仅为 60～70 nm。图 11.2-29 为爆炸烧结所获纳米 Al_2O_3 陶瓷的显微结构照片。

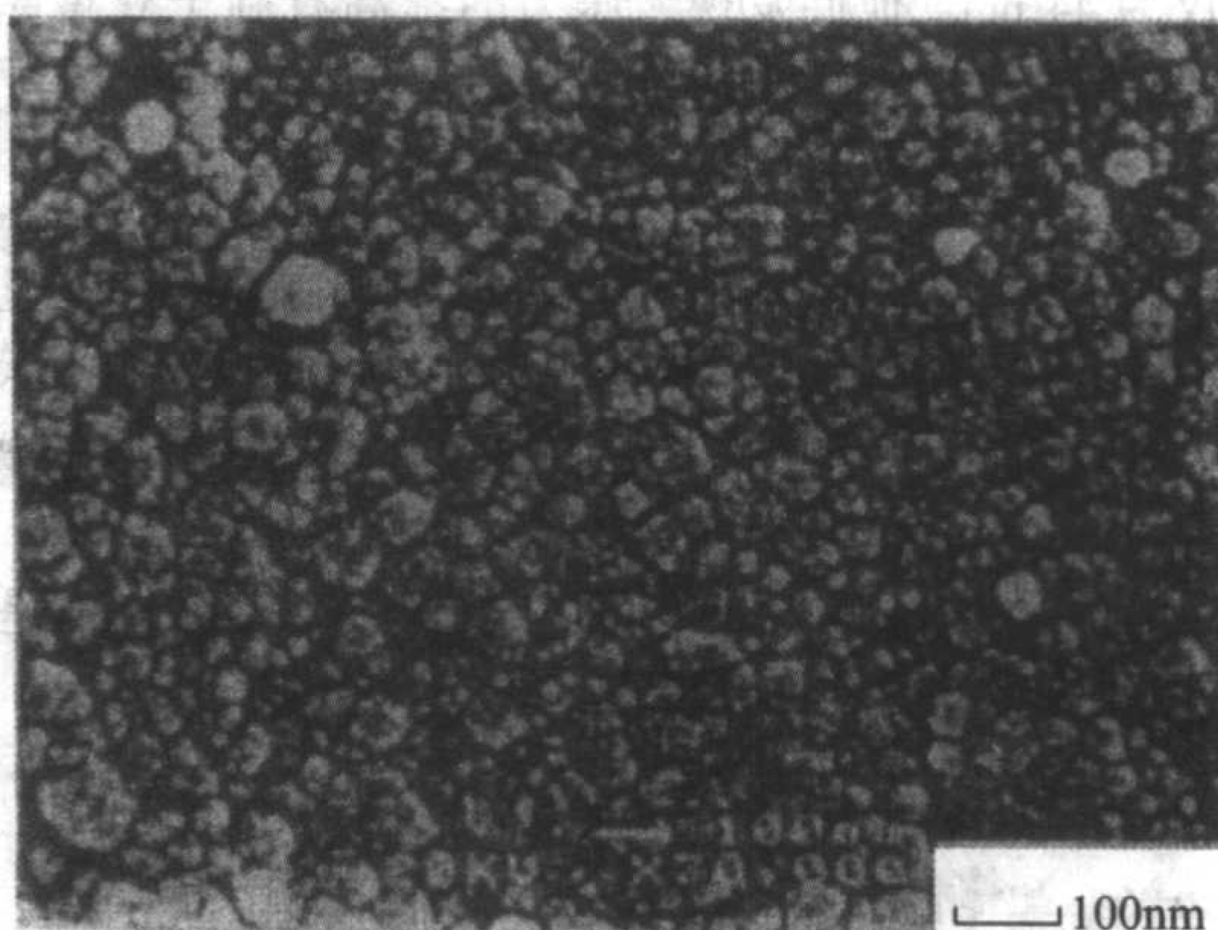


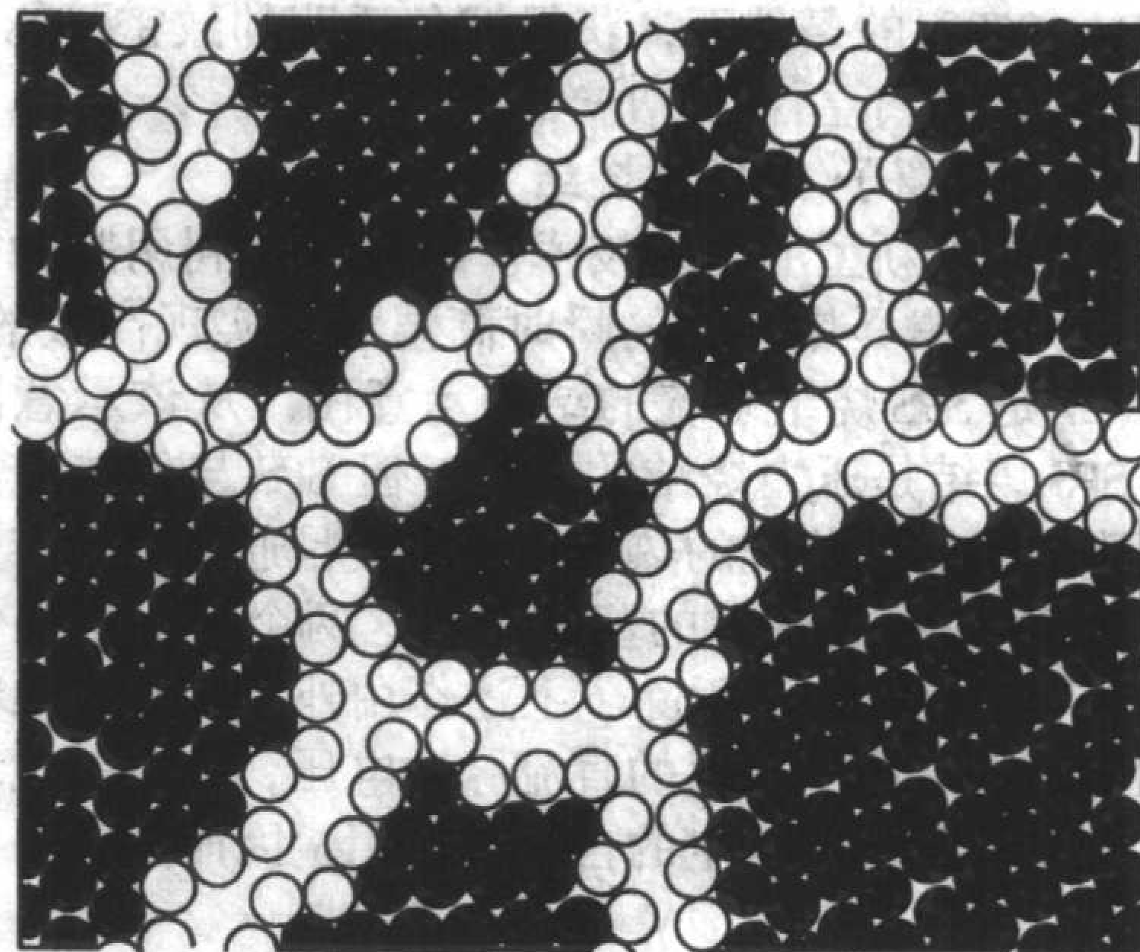
图 11.2-29 爆炸烧结所获纳米 Al_2O_3 材料的 SEM 照片

5 纳米无机材料的结构、性能及应用前景

5.1 纳米材料的结构

到目前为止，对纳米材料的结构的研究，较多集中在纳米金属材料方面，而对于纳米无机材料结构的研究则相对较为有限。一般而言，纳米无机材料的结构与普通粗颗粒的多晶无机材料一样，也是由晶粒－晶界构成的三维块体，只不过是晶粒较小（≤100 nm）、晶界较多。然而这正是纳米无机材料结构的最大的特点，对纳米材料的性能起着至关重要的作用。

图 11.2-30 是典型的纳米材料的结构的示意图。从图 11.2-30 可明显看到，纳米材料的每个颗粒都可分为两种组元：①晶粒组元（实心圆），该组元中所有原子都位于晶粒内的格点上，具有相同的原子排列，不同晶粒的区别仅在晶粒的取向不同；②界面组元（空心圆），所有原子都位于晶粒之间的界面上，由于各晶粒的取向、错配等原因，这些原子的堆积密度比晶粒中的要低，相邻的原子数较晶粒中要少。据分析，界面部分的平均原子密度比同样成分的晶体密度低 10%～30%。


图 11.2-30 纳米材料的结构的示意图

纳米材料的晶粒与普通材料不同。由于纳米材料晶粒

小，相邻晶粒间的错配不仅会增大晶界上原子的间距，同时晶界上的应变场也会扩展到晶内，使晶内原子从其理想点阵位置向晶界移动，造成晶格结构上的畸变。有人对纳米 Ni_3P 和 Fe_2B 材料的点阵常数进行了研究。结果表明：晶粒发生了严重的晶格畸变，点阵常数偏离了平衡值，其 a 值增大而 c 值减小；当晶粒尺寸小于 10 nm 时，$\Delta(a/c)$ 值增大约1%，而总的单胞体积有所膨胀。

纳米材料中晶界原子所占的体积比很大。纳米材料的界面体积分数可用下式计算

$$C_t = \frac{3\delta}{D} \tag{11.2-8}$$

式中，δ 为界面的平均厚度；D 为颗粒的平均直径（包括晶粒与界面）。假设 $\delta = 10$ nm，$D = 1\ 000$ nm，则 $C_t = 3\%$；假设 $\delta = 1$ nm，$D = 10$ nm，则 $C_t = 30\%$。可见纳米材料的界面体积分数远高于粗晶粒材料。

对纳米材料的晶界结构的研究主要集中在纳米材料的晶界结构是否有序这一问题上，但目前的研究结果并不完全一致。Siegel 等人用 HRTEM 观察了纳米金红石 TiO_2 材料的晶界，没有发现无序结构；严东生等人利用 HRTEM 观察了纳米 ZrO_2、SnO_2、NiO、HAp 等材料，结果发现，纳米 NiO 材料的晶界是无定形的，纳米 ZrO_2 材料的晶界则是有序的，与粗晶粒 ZrO_2 材料很相似，而纳米 SnO_2 材料的晶界则随制备工艺的不同，有时呈现结晶态，有时则是无定形态，与粗晶粒 SnO_2 材料的晶界只显示出结晶态不同，另外，人造的纳米 HAp 材料与天然的纳米 HAp 的晶界也不同，前者只有结晶态，而后者有的地方是结晶态，有的地方是无定形的。这一结果显示出纳米材料晶界的复杂性。在理论上，对于纳米材料的晶界结构也曾有过不同的看法。如有人认为纳米材料的界面结构是一种无序程度极高的类气态；也有人认为纳米材料的界面结构与粗晶材料的界面结构本质上没有很大区别，都是原子排列有序的；后来又有人认为纳米材料的界面既非单一的无序或有序，而是有能量、缺陷、晶粒取向以及杂质偏聚等差别，存在一个结构上的分布，有的接近于有序，有的更接近于无序，处于有序到无序的中间状态。这些看法都有一些实验结果的支持，但最后一种看法能更好地统一解释已观察到的各种实验结果。

纳米材料另一个特殊的地方是其三叉晶界在界面中的体积分数远比粗颗粒的多晶材料高。所谓三叉晶界是指三个或多个相邻的晶粒中间的交叉区域。据计算，三叉晶界体积分数对晶粒尺寸的敏感度远远大于晶界体积分数。当粒径 D 从 100 nm 减小到 2 nm 时，三叉晶界体积分数增加 3 个数量级，而同时晶界体积分数仅增加约 1 个数量级。有人认为，三叉晶界是一种旋位错，其结构依赖于相邻晶粒的特有晶体学排列，随着相邻晶粒间取向混乱度的增加，三叉晶界中缺陷增多。

此外，气孔也常常是纳米材料结构的一部分。由于制备上的困难，目前完全致密化的纳米材料并不太多，大部分纳米材料中或多或少有一些气孔，一些致密度较低的材料（如一些原位压制、低温烧结的材料）中的气孔率还相当高。这些气孔构成了纳米材料的第三部分，会直接影响材料的性能，如导致硬度和弹性模量的下降等。

5.2 纳米无机材料的性能

目前纳米无机材料性能的研究相当广泛，几乎包括力学、热学、电学、磁学、光学、化学、生物等各个领域。与其结构相对应，纳米无机材料的性能也有很多独特之处。

热学性能方面的研究包括热传导和热膨胀等。有人发现，纳米 SiC 材料的热传导性能较粗晶材料下降，而抗热震性能则提高；此外，纳米 Al_2O_3 材料的热膨胀系数比粗晶材料高一倍。

光学性能的研究较多地集中在吸收光谱等方面。结果发现，纳米材料和纳米粉体一样，其红外吸收光谱也存在“蓝移”和“宽化”等现象；张立德等人在研究纳米 Si_3N_4 材料时还发现：纳米 Si_3N_4 材料红外吸收谱与纳米 Si_3N_4 纳米颗粒相比，也存在宽化现象；此外，有研究表明，在真空和空气中成形的纳米 Nd:YAG 材料的吸收光谱是截然不同的。发光现象是另一个研究较多的方向。张立德研究了纳米 Al_2O_3、TiO_2、Si_3N_4 等材料的发光，发现与粗颗粒材料相比出现很多新的特征，如在紫外到可见的波长范围内，普通非晶 Si_3N_4 有一个很宽的发射带，纳米非晶 Si_3N_4 材料则出现 6 个分立的发射带；另外粗晶粒的 TiO_2 材料在室温下是不发光的，纳米 TiO_2 材料却出现室温下的发光现象。

纳米无机材料的生物活性是当前研究较多的一个方向。由于生物体骨骼都是由天然纳米材料构成的，人们一直未发现理想的替代材料，而纳米无机材料的出现给世人带来了希望。目前研究较多的纳米生物材料包括纳米 Al_2O_3、TiO_2、Y-TZP 以及 HAp 等。研究结果表明，作为生物材料，纳米无机材料的性能远远高于普通粗晶粒无机材料。如普通的 Al_2O_3 生物材料不仅弹性模量过大，而且具有生物惰性；而纳米 Al_2O_3 不仅弹性模量较小，可与人体骨骼更好地匹配，而且具有生物活性，造骨细胞能更好地附着；而纳米 HAp 材料除了生物活性更高之外，其力学性能（强度、韧性）都比普通粗颗粒 HAp 材料有明显的提高。

下面对研究较多的力学、电学等方面的性能作一些介绍。

5.2.1 纳米无机材料的力学性能

（1）强度与断裂韧度

强度是材料极其重要的力学性能之一。常用于描述多晶材料的强度与晶粒尺寸关系的是 Hall-Petch 公式

$$\sigma = \sigma_0 + Kd^{-1/2} \tag{11.2-9}$$

式中，σ 为屈服强度；σ_0 和 K 为材料常数；d 为晶粒直径。式（11.2-9）表明，材料的强度随着晶粒的减小而增大，这是由于无机材料的晶界常比晶粒内部弱，多晶材料破坏多是沿晶断裂。细晶材料晶界比例大，沿晶界破坏时，裂纹的扩展要走迂回曲折的道路；同时，多晶材料中初始裂纹尺寸与晶粒相当，晶粒细，初始裂纹尺寸小，因此，根据式（11.2-9）可以推断：当材料的晶粒尺寸实现纳米化时，强度将大大提高。

但式（11.2-9）仅仅是一经验公式，是在对各种粗晶材料的研究基础上总结出来的，对于纳米材料是否适用尚无定论。事实上，由于制备上的困难，有关纳米无机材料强度方面的研究并不太多。Edward 等人对纳米 HAp 与普通 HAp 的抗压强度及抗弯强度进行了比较，发现前者的抗压强度及抗弯强度分别达到 879 MPa 和 193 MPa，而后者只有 120～800 MPa 和 38～113 MPa。

断裂韧度是材料另一种重要的力学性能，它表示材料抵抗裂纹扩展的能力，断裂韧度越高，表明其抵抗裂纹扩展的能力越强。由于陶瓷为脆性材料，提高其断裂韧度具有极其重要的意义。

和强度一样，现在有关纳米无机材料断裂韧度的研究报道也比较少。但一些数据也显示，纳米无机材料具有增韧的作用，其断裂韧度有可能比普通粗颗粒材料高。如 Siegel 等人发现纳米 TiO_2 材料的断裂韧度要比粗晶的高；Edward 等人的研究发现，纳米 HAp 和普通 HAp 的断裂韧度分别为 1.3 $MPa \cdot m^{1/2}$ 和 1.0 $MPa \cdot m^{1/2}$，前者比后者高出 30%；而 Bhaduri 等人对纳米 Al_2O_3-ZrO_2 材料的研究也得出相似的结

论。他们测定热等静压烧结制备的相对密度 98% 左右纳米 Al_2O_3-ZrO_2 材料的室温断裂韧度为 8.38 MPa·m$^{1/2}$，而普通的粗颗粒 Al_2O_3-ZrO_2 材料仅有 6.73 MPa·m$^{1/2}$，前者比后者高出约 24.5%。不过也有研究结果显示，纳米材料的断裂韧度反而低于粗晶粒材料。

研究还表明，在纳米无机材料中可能存在新的增韧机制。因为在普通粗颗粒的 Al_2O_3-ZrO_2 材料中，其增韧机制是 ZrO_2 增韧 Al_2O_3，包含有相变增韧和微裂纹增韧两种机理。而 XRD 测定的结果显示，在纳米 Al_2O_3-ZrO_2 材料中，仅有 5% 的 ZrO_2 发生了相变，而 95% 是稳定的；而 Winnubst 等人在研究纳米 Y-TZP 材料的超塑性时也发现，细晶粒的 Y-TZP 在没有相变增韧的条件下，断裂韧度可达 10 MPa·m$^{1/2}$。目前这种新的增韧机制还没有最后的定论。一种可能的机制是可逆相变；另一种可能的机制是铁弹性畴结构，在这种结构的材料中，由于应力状态的改变，会产生新畴或孪晶，达到增韧的目的。

(2) 硬度

除了强度、韧性外，纳米无机材料也显示出较高的室温硬度。如在 950℃ 下超高压烧结的纳米非晶 Si_3N_4 的硬度达 8.17 GPa；用爆炸烧结所得纳米非晶 Si_3N_4 的硬度更高达 22 GPa；Tan 等人在 1 350℃ 的温度下热压烧结获得纳米 $MoSi_2$ 材料，其硬度达 15.5 GPa，而普通粗晶粒 $MoSi_2$ 材料的硬度仅为 8.7 GPa；丁传贤等人在纳米 ZrO_2 涂层时发现，纳米 ZrO_2 的显微硬度达 8.6 GPa，比普通粗颗粒 ZrO_2 高 1.6 倍。Vasylkiv 等人制备了致密的纳米 3Y-TZP 材料，晶粒为 112 nm，硬度达 12.2 GPa。

Siegal 等人系统地研究比较了纳米 TiO_2 材料与普通粗晶 TiO_2 材料的室温显微硬度。其结果如图 11.2-31 所示。虽然二者的硬度都随着烧结温度的提高而增大，但相比之下，对应于相同的烧结温度，纳米 TiO_2 材料硬度均较高。而相对于同样的硬度值，纳米 TiO_2 材料的烧结温度要低几百度。研究还发现：当纳米 TiO_2 材料不是单一金红石相、而是由多相（如金红石-板钛矿相）组成时，低温硬度会提高。虽然这一现象在普通粗晶粒 TiO_2 材料中也存在，但效果远远没有纳米 TiO_2 材料明显。

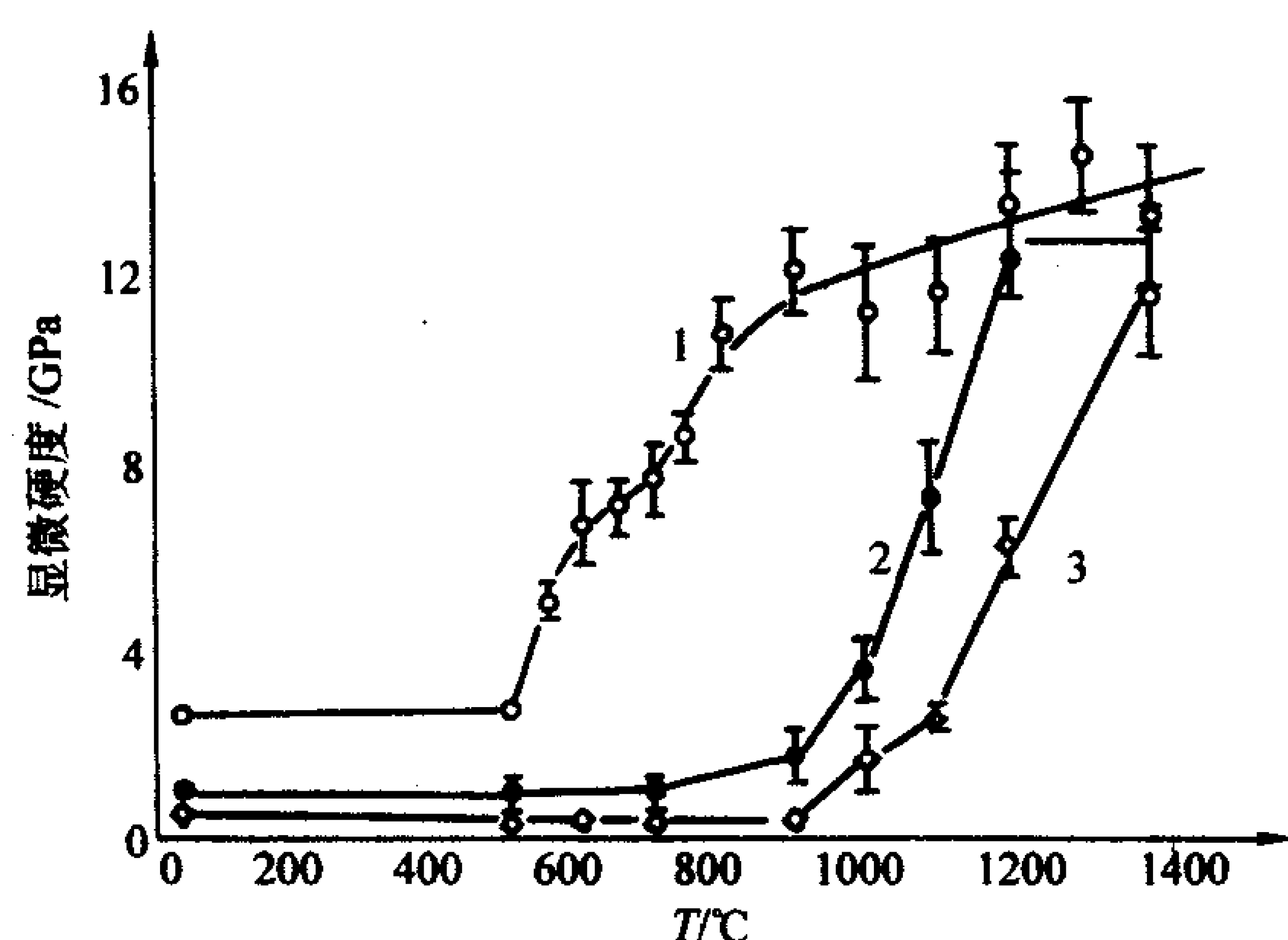


图 11.2-31　不同 TiO_2 材料在不同温度下的显微硬度比较

1—12 nm，1.4 GPa；2—1.3 μm，1.4 GPa；
3—1.3 μm，0.1 GPa

Vaben 在比较 TiC、SiC、WC、TiN 等几种非氧化物材料的硬度随晶粒径的变化情况时发现，这些材料的硬度一般都随着粒径的减小而提高，但同时发现也存在反 Hall-Petch 现象存在，即当晶粒小到一定程度时，硬度反而减小。如对于纳米 WC 材料，晶粒为 40 nm 时硬度最高，晶粒继续减小，则硬度下降。造成这种反 Hall-Petch 现象的原因现在尚不十分清楚，一种可能是当晶粒过细时，位错的堆积不能产生，而三叉晶界增多也导致材料软化。

Hahn 等人对平均晶粒为 40 nm、相对密度大于 99% 的纳米 TiO_2 材料的高温维氏硬度进行了测试。结果发现，纳米 TiO_2 材料的高温硬度随温度的升高而下降。当低于 430℃ 时，其硬度较高并基本保持不变，但随着温度的提高，硬度迅速降低。他们将这一现象的原因归结于由于温度提高激发的扩散蠕变。对于较大晶粒的多晶 TiO_2 材料，从脆性向可延性的转变发生在 630℃ 以上，而纳米 TiO_2 材料晶界上的扩散蠕变可以在较低温度下（500℃）被激发，因此这一温度大大降低。Vassen 等人在研究 SiC 材料的高温硬度时则发现：虽然纳米 SiC 材料和普通 SiC 材料的硬度都随着温度的上升而下降，但相比之下，纳米 SiC 材料的硬度更高，而且下降得更慢。

(3) 超塑性

纳米材料的超塑性是其力学性能中研究较多的一种性能。所谓超塑性，就是指材料在一定应力拉伸时产生极大的伸长形变而不发生破坏的现象。无机材料超塑性成形是 20 世纪 80 年代由日本的 Wakai 等人最早提出的，他们首先发现并报道了多晶陶瓷的拉伸超塑性，发现 3Y-TZP 材料能产生大于 120% 的均匀拉伸形变，接着很多无机材料如 Si_3N_4、Al_2O_3、HAp 等也被发现具有超塑性。超塑性在用于成形形状复杂的部件方面有极好的应用前景，因而受到广泛的关注。但普通材料的超塑性行为只在高温下存在，低温下只表现出脆性。

纳米材料的出现为低温或常温超塑性提供了一种可能。高温塑性形变的特征方程可表示为

$$\varepsilon=\frac{AGb}{kT}\left(\frac{b}{d}\right)^{p}\times\left(\frac{\sigma}{G}\right)^{n}D \qquad (11.2\text{-}10)$$

式中，ε 为应变速率；A 为常数；G 为剪切模量；b 为伯氏矢量；k 为玻尔兹曼常数；T 为绝对温度；d 为晶粒大小；p 为晶粒尺寸指数；σ 为应力；n 为应力指数；D 为扩散系数。从式（11.2-10）中可以看到，在别的因素不变的情况下，只要晶粒降低到足够小，ε 也可保持比较大。这就意味着在同样的温度下，纳米材料可能具有更高的应变速率；或者是在低温或室温下具有可延展性。人们通过理论计算认为，如果晶粒由 10 μm 减小到 10 nm，则蠕变的速率有可能提高 10^9 倍。对于纳米材料的超塑性行为的机制的看法有多种，包括位错运动、晶界滑移、扩散蠕变等。

超塑性实验一般分为压缩和拉伸两种。从现有的结果看，纳米无机材料在压缩塑性形变时的效果较好。如有人发现，在同样的温度下和应力下，纳米 3Y-TZP 材料的塑性形变速率要比粗晶的 3Y-TZP 材料高得多；另一项研究表明，在同样的温度下（1 700℃），纳米 SiC 在 40 MPa 的应力下，其形变达 −0.55，形变速率达 5×10^{-4}/s，而粗晶 SiC 在 70 MPa 的应力下，其形变仅为 −0.1，形变速率为 1×10^{-5}/s。研究还发现，粒径为 40 nm 的 TiO_2 可以在比粗晶 TiO_2（1 μm）低 300℃ 左右的温度下达到同样的塑性形变速率；而 1987 年，德国的 Karch 等人首次报道纳米无机材料具有低温超塑性行为时，所做的也是压缩塑性形变。他们对纳米 CaF_2 样品进行加压实验，发现样品由于塑性形变导致形状发生正弦弯曲，并通过塑性流动而成为细丝状，如图 11.2-32 所示；他们还将平均粒径约 8 nm 的 TiO_2 纳米材料，在 180℃ 下加载 1 s，结果使其弯曲 180°而不发生裂纹扩展。虽然他们制备的 CaF_2 和 TiO_2 均非致密的材料，但这一结果却展示了纳米无机材料潜在的优异超塑性。

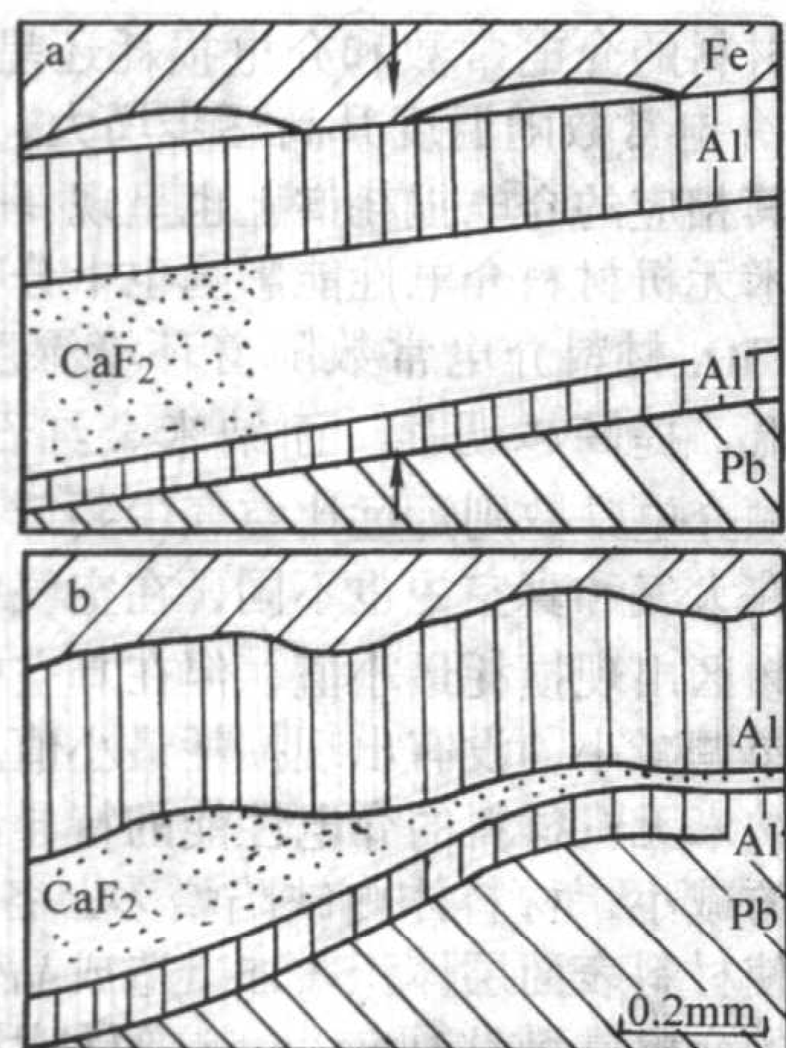


图 11.2-32 纳米 CaF_2 材料的超塑性行为

在拉伸塑性形变方面，严东生等人在晶粒为 100 nm 左右的纳米 Y－TZP 材料的饱和循环应力/应变升载实验中观察到材料的常温超塑性行为，如图 11.2-33 所示。从图中可明显看到，晶粒已经被拉成"香蕉"状，长径至少为短径的三至五倍。研究还发现：这种超塑性变形只发生在断口表面的某些微观区域，越靠近断口表面，晶粒越被明显拉长，并且已经被拉成了长柱状晶形状；而远离断口表面的晶粒基本保持了循环拉伸前的等轴晶粒的形状，但某些微观区域依稀可辨沿着拉伸轴方向晶粒有形成"织构"的痕迹。另外，断口侧面有大量弯曲的滑移线和表面粗糙化，以及表面初始的"挤出"现象和在一个晶粒表面的滑移线，晶粒的形状已逐渐变成了方形。而与此相对照，亚微米（350 nm）Y-TZP 材料经室温循环拉伸后，断口表面的晶粒仍保持等轴形状。这表明室温超塑性行为是纳米材料所特有的性质。

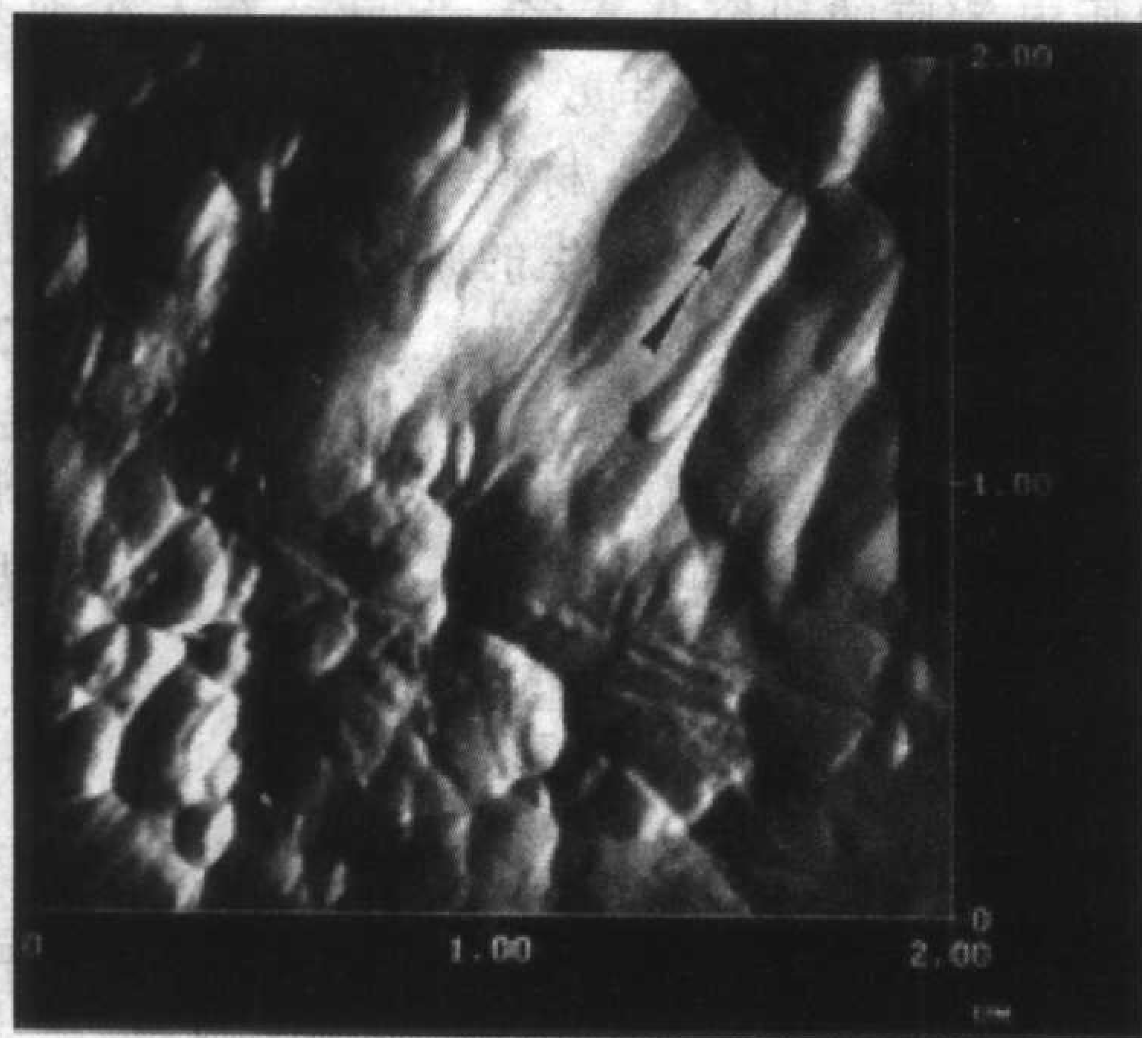


图 11.2-33 纳米 Y-TZP 材料断口微区室温形变现象的 AFM 照片

据分析，产生纳米 Y-TZP 材料的微区常温超塑性行为的原因有三：①Y 原子随机取代 Zr 原子的位置，导致空位的增加，由于 Y 原子和氧缺位均倾向于富集在晶界，造成晶界的紊乱度增加，这有助于成为位错的源和豁以及位错越过晶界的传播；②Zr-O 原子之间有两套原子间距，一套是 2.102 0 Å，另一套是 2.350 9 Å，Zr-O 原子之间的距离不均衡，有可能为滑移启动提供了便利条件；③由于晶粒尺寸减少，晶界的体积分数增加，导致位错含量成指数增加，降低了材料的结合强度，使得开动位错的激活能和位错增殖所需的临界切应力均大大降低。

5.2.2 纳米无机材料的电性能

（1）电导特性

电导性能是材料的基本电性能之一。在纳米无机材料电导方面，研究较多的是阻抗谱（IS，impedance spectroscopy）。阻抗谱是一种广泛用于研究导电无机材料晶界处或晶界附近导电性质的工具：施加一交替电压后，测定频率由几赫兹变为几兆赫兹过程中材料电阻大小及相角的变化。将所得数据转换为虚部及实部阻抗因子，并用 Nyquist 格式（虚部及实部阻抗）画出曲线，并在此基础上建立模型（常用的为砖层模型，brick layer model）进行分析。大多情况下，多晶材料的阻抗谱出现两个半圆，一个代表晶核，还有一个代表晶界。研究结果显示，纳米无机材料的阻抗谱与普通粗晶无机材料的阻抗谱存在明显的区别。

纳米 ZnO 材料的阻抗谱是研究较多的一种。Siegal、李强等人分别对不致密和致密的纳米 ZnO 材料（晶粒大小分别为约 60 nm 和 100 nm）的阻抗谱进行了分析，结果都发现，其阻抗谱只出现一个比普通的体材料大很多的半圆弧，如图 11.2-34 所示。他们均以高导电的晶核和有电阻的晶界模型来解释这一现象，认为该半圆弧是由高电阻的晶界造成的；而 Jose 等人在研究粒径约 10 nm 的纳米 ZnO 材料时则发现，当晶粒大小继续减小到一定程度时，纳米 ZnO 材料的电导性能还会发生改变，晶界的电导性能会比晶粒高，造成阻抗谱上低频段的半圆弧比高频段的半圆弧要小。他们认为这是由于纳米 ZnO 晶界上有大量缺陷或杂质，从相邻晶粒中捕获自由电子，造成晶界上电子聚集，电导率提高。

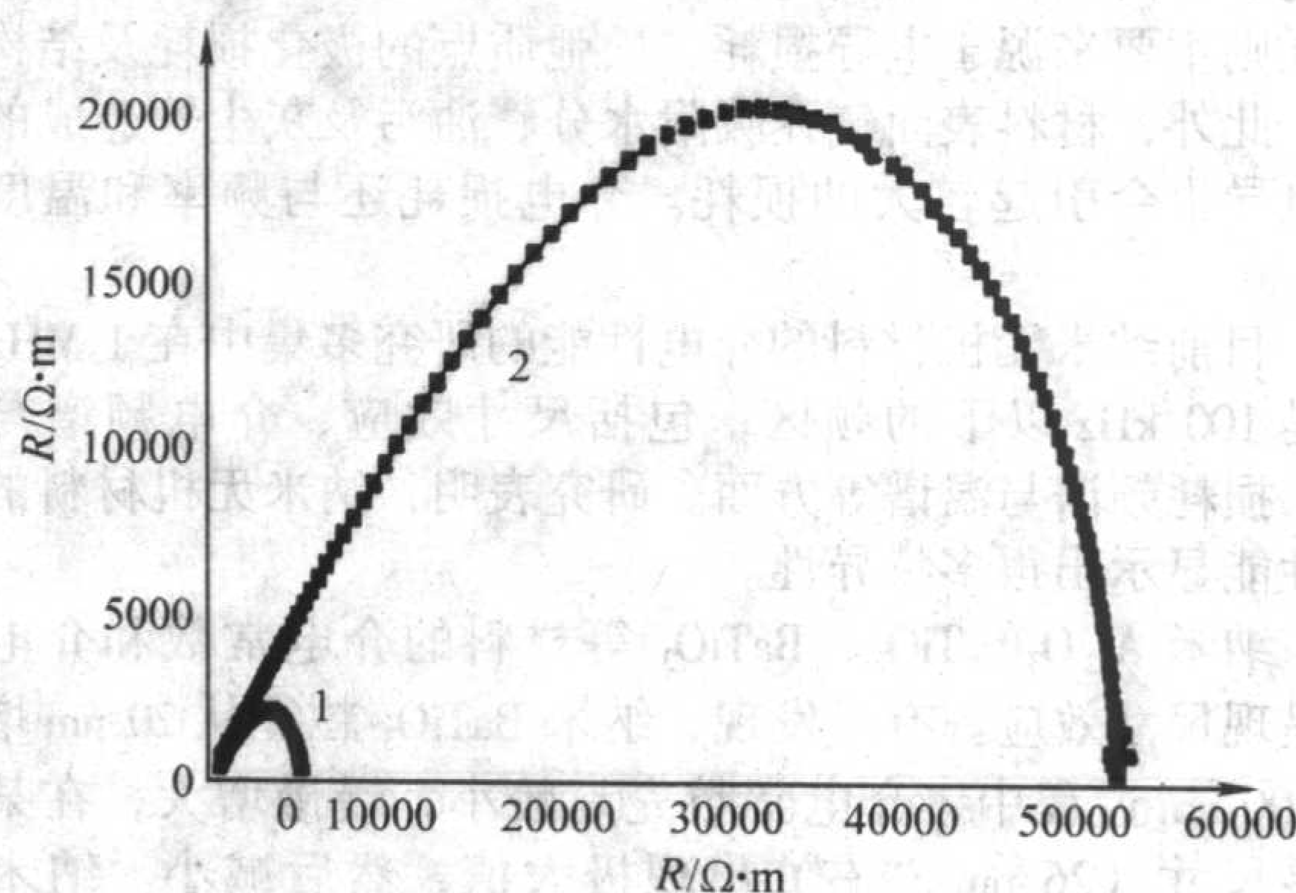


图 11.2-34 ZnO 材料的阻抗谱
1—粗颗粒 ZnO；2—纳米 ZnO

纳米 CeO_2 材料是另一种研究较多的材料。Hwang 等人在利用砖层模型分析 CeO_2 材料阻抗谱时发现，粗颗粒 CeO_2 的阻抗谱在低频端为一上翘的直线（半径极大的圆弧），高频端为一段半圆弧，而纳米 CeO_2 低频端的弧则小得多（或看不见），研究结果表明，微米 CeO_2 材料中晶界电阻比晶内电阻高很多，而纳米 CeO_2 材料中的晶界导电性能显著提高。Tschope 等人在研究纳米 CeO_2 的阻抗谱时则发现，与微米的 CeO_2 材料依靠离子导电不同，纳米 CeO_2 材料的导电机理是电子导电，其电子导电性能比单晶 CeO_2 材料高得多，而且随着晶粒减小而增大。对于现在普遍采用的解释材料阻抗谱曲线的砖层模型，Hwang 等指出，由于纳米材料的致密度往往不高，同时晶界的厚度及介电常数都有可能随晶粒大小变化，砖层模型并不十分有效。

此外，有人对纳米 TiO_2、$SrTiO_3$ 材料的阻抗谱进行了研究，发现这些纳米材料都可看作是由电导不良的块状材料与很薄的高电阻阻挡层相串联的体系。

有些材料如 CaF_2、PbF_2 等制备成纳米材料后，离子电导率会大大提高。对纳米 PbF_2 材料的阻抗谱研究表明，减小晶粒可以提高其离子电导率，虽然纳米 PbF_2 材料的电导活化能与粗晶的材料相近，但由于晶界密度高，为原子扩散

提供了高密度的短程快扩散路径，导致材料的电导率增高。研究表明，在相同温度下，纳米 PbF_2 材料的电导率比粗晶 PbF_2 材料要提高 1.5～1.7 个数量级。

另一项研究较多的电导性能是伏安特性。人们发现，不少纳米无机材料，如纳米 ZnO、TiO_2 等，都显示出非线性的伏安特性，即当外加电压超过一定值时，电流会迅速增大。虽然普通粗晶粒 ZnO 材料也同样具有非线性的伏安特性，但研究显示，纳米 ZnO 材料的电压阈值比普通粗颗粒 ZnO 材料高很多，在相同的电流下，前者为后者的 2.3 倍。

由于纳米无机材料具有极大的表面和界面，其电性能很容易受外界环境的影响，从而表现出一定的压敏、气敏或湿敏等特性。如纳米 ZnO 的阻抗谱则随着氧分压的变化而变化，氧分压越低，其弧越小；而锐钛矿 TiO_2 在真空中的伏安特性则完全是线性的。温度对纳米材料的电导性能也有影响，研究表明，纳米非晶 Si_3N_4 材料（粒径约 15 nm）的交流电导随着温度的上升先升后降再上升，其非线性程度比常规的非晶 Si_3N_4 材料高。

（2）介电特性

介电性能也是材料的基本物性之一。某些材料在外加电场作用下晶体内部会出现电极化现象，这就是固体的电极化效应，具有这种效应的物质就是介电体。介质的极化机制包括电子位移极化、离子位移极化、电子松弛极化、离子松弛极化、转向极化、空间电荷极化、自发极化等。材料的介电损耗则主要来源于电导损耗、松弛质点的极化损耗及结构损耗。此外，材料表面气孔吸附水分、油污及灰尘等造成的表面电导也会引起较大的损耗。介电损耗还与频率和温度有关。

目前纳米无机材料的介电性能的研究多集中在 1 MHz 特别是 100 kHz 以下的频区，包括尺寸效应、介电频谱与温谱、损耗频谱与温谱等方面。研究表明，纳米无机材料的介电性能显示出很多特异性。

纳米 Al_2O_3、TiO_2、$BaTiO_3$ 等材料的介电常数和介电损耗呈现尺寸效应。有人发现，纳米 $BaTiO_3$ 粒径从 20 nm 增大至 100 nm 过程中，介电常数先是较小，慢慢增大，在某一临界尺寸（26 nm 左右）出现极大值，然后减小。纳米 α-Al_2O_3、TiO_2 材料的介电常数也出现同样的趋势，临界尺寸分别为 84 nm 和 17.8 nm。

从频谱看，不少纳米材料如 TiO_2、$PbTiO_3$、$BaTiO_3$、Si_3N_4、PbF_2、GaP、AgI 等的介电常数都随着频率的升高而降低。对纳米 TiO_2、Fe_2O_3、$BaTiO_3$ 等材料的频谱研究表明，它们在低频端的介电常数升高的幅度非常大。如当 $f<0.1$ kHz 时，TiO_2 随着频率的下降，低频区的相对介电常数与高频区相比，提高 1～2 个数量级，而不像常规晶体那样，介电常数在低频端趋于一个稳定的值。有人比较了纳米 TiO_2 在静场下的介电常数与低频介电常数，发现静场下的介电常数明显较小，说明纳米 TiO_2 材料的介电常数并非随着频率的下降一直上升，而是在极低频率下存在一个极值。另外，对于纳米材料低频段的介电常数随着晶粒的变化趋势，张立德等通过对纳米 Al_2O_3、TiO_2 材料的研究发现，随着晶粒增大，低频介电常数增加，继续增大时，低频介电常数又会下降，其间存在一个极值。

不同研究给出的损耗频谱差异较大，如纳米 TiO_2 材料在室温下的损耗频谱，有的发现在 0.1 kHz 附近会有一个极高的峰值，而另一些研究则表明这一峰值不存在，相反在 1 kHz 左右会出现一个极低值。这种差别可能与材料的制备工艺不同有关。材料的密度对损耗频谱也有影响，纳米 TiO_2、GaP 材料的介电损耗峰值都随材料密度的提高而向低频区移动。

纳米无机材料的介电常数和介电损耗还呈现温度效应。纳米 TiO_2 材料介电常数随温度升高逐步增大，达一峰值后，会迅速减小；其相应的介电损耗谱上也呈现一个损耗峰。

气氛对纳米无机材料介电性能影响也十分明显。如有人发现，纳米 $BaTiO_3$ 材料介电常数随着环境湿度的提高而提高，且频率越低，提高越明显。而纳米金红石 TiO_2、Fe_2O_3 在真空中的低频介电常数则远远比空气中要低。纳米金红石 TiO_2 介电损耗在大气和真空中也不同，在空气中，其介电损耗频率谱在低频区出现损耗最小值，但在真空中介电损耗则随频率增大而单调减小，没有出现损耗最小值。

据分析，纳米无机材料的介电性能的特异性与其结构有关：随着粒径的减小，材料体内缺陷增多，各种极化加强，但同时它也会使材料表面层体积增加，造成晶化不完善，晶化不完善部分的介电常数往往较小，这两种因素共同作用，就会使材料的介电常数在某一粒径下出现一个极值；纳米材料晶粒中的缺陷很多，松弛极化、取向极化以及空间电荷极化都很容易发生，这些极化建立的时间都比较长，因此低频下介电常数较大；另外，占纳米材料相当大体积分数的界面存在大量悬键，当材料密度提高时，悬键减少，损耗下降；而当悬键与空间电荷及空气中的极化分子（如 H_2O）结合，形成强烈的空间电荷极化，因此环境湿度提高时，其介电常数也增加；而当样品在真空中时，与悬键相连的空间电荷或极化分子被分离开了，结果导致介电常数和损耗的大幅度下降。研究还表明，不同材料、不同条件下起主要作用的极化机制可能不同。

（3）压电效应

压电效应是指某些晶体受到机械作用（应力或应变）时，在其两端出现数量相等、符号相反的束缚电荷的现象，它是由于在不对称的内应力作用下，晶体的质点间产生不对称的相对位移，从而产生新的电矩的结果。虽然对纳米无机材料的压电效应的研究并不多，但已经有人在纳米非晶 Si_3N_4 材料上观察到强的压电效应。

由于粗晶粒的非晶 Si_3N_4 材料并无压电性，人们把纳米非晶 Si_3N_4 材料的压电效应产生的原因归结为界面效应。因为纳米非晶 Si_3N_4 材料界面上有大量悬键，高出粗晶 2～3 个数量级，导致平均短程结构偏离了常规结构，并使得界面上电荷分布产生变化，形成局域电偶极矩，在受到外加压力后使得电偶极矩取向、分布发生变化，在宏观上产生电荷积累，从而呈现强压电性。

5.3　纳米无机材料的应用前景

纳米无机材料一个最直观（也可能是最接近实用化）的应用就是低温烧结。普通粗颗粒无机材料由于烧结温度高，对设备的要求高，同时要消耗大量的能源，导致产品的成本高和环境污染严重；纳米无机材料的烧结温度在同样的条件下可以降低几十到几百度，不仅降低了成本，也节约了能源，保护了环境。在能源日益紧张、环境日益恶化的今天，尤其显得意义重大。

由于在力学性能上具有明显特点和优势，纳米无机材料有可能成为一种重要的结构材料。

长期以来，制约无机材料作为结构材料的应用范围有限的根本问题就是其无法克服的脆性。而纳米无机材料可能具有的高韧性和室温超塑性，使这一问题有彻底解决的可能。英国著名材料学家 Kahn 在《Nature》上撰文说：“纳米陶瓷是解决陶瓷脆性的战略途径。”纳米材料的应用还有可能克服无机材料的另一个基本缺点：加工性差。由于具有低温或室温超塑性，纳米材料的加工将会变得相当容易，人们甚至可以随心所欲地生产、制造各种复杂的工业构件或生活用

品，包括尖端的精密元件和普通的家用碗碟。此外，由于具有更好的抗热震性，纳米材料还可以在更加恶劣的环境下使用，如用作卫星或飞船的部件等。当然，目前的技术尚不成熟，这几方面的应用还显得比较遥远。

而一项更接近于实际的应用是“陶瓷焊接”。这也是一项源于其超塑性的技术。在通常条件下，“陶瓷焊接”包括金属焊接、扩散焊接、液相焊接等。由于采用金属中间层或别的材料会带来材料在物理、化学及力学性能上的不一致性或下降，因此人们更希望能采用同种材料进行“焊接”，但普通粗晶粒材料即使能进行“焊接”也需要在很高的温度下才能进行，不仅技术困难而且成本很高。纳米无机材料则显示出独特的优势，可以在较低的温度下很简单地完成“焊接”。

Mayo等人首先报道了利用纳米无机材料实现陶瓷-陶瓷的焊接。她在1 090℃、10 MPa的条件下，成功地使两块纳米3Y-TZP材料通过扩散无缝地“焊接”在一起，而同一条件下亚微米3Y-TZP材料则无法做到这一点，如图11.2-35所示。后来人们对这一方法进行改进，采用纳米材料的中间层进行“焊接”，也取得很好的效果。Cina等人在比普通粗晶粒材料低400℃的条件下实现了Y-TZP材料的“焊接”。除了同种材料的“焊接”，纳米无机材料还有可能将不同的材料结合在一起，如对于热膨胀系数不匹配的材料，可通过具有超塑性的纳米无机材料作为中间层，以补偿材料之间热力学上的失配。总之，这一技术已初步显示其优点，预计将可以得到更加广泛的应用。

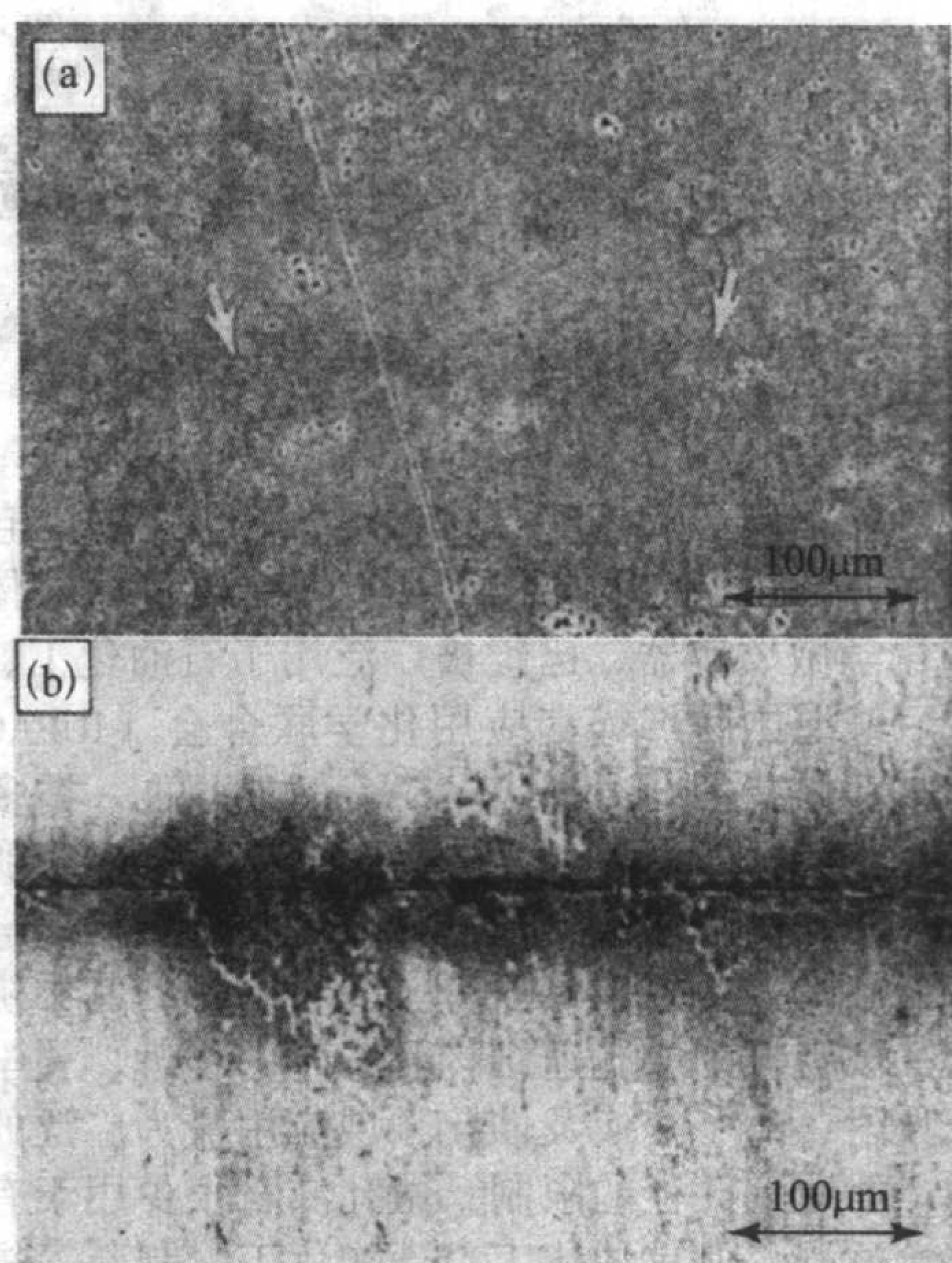


图11.2-35 纳米3Y-TZP与亚微米3Y-TZP“焊接”的比较
(a) 纳米3Y-TZP材料（箭头指处为焊接面）；
(b) 亚微米3Y-TZP材料

与作为结构材料一样，纳米无机材料作为功能材料的应用价值也正在慢慢地显露出来。

在生物材料方面，纳米无机材料是制备人工骨的优良材料。这不仅是因为纳米无机材料具有较高的强度、韧性和生物活性，能较好地满足人体环境中多方面的苛刻要求，而且由于纳米无机材料具有较佳的低温超塑性，有可能在不太高的成本下制造出形状、结构复杂的人工骨和人工关节，从而适合于大量临床应用。

在导电材料方面，纳米无机材料也大有用武之地。如氟离子导体是制作固体电解质、化学传感器等的优良材料，但普通氟离子导体的室温离子电导率却比较低，影响其应用。纳米CaF_2、PbF_2材料的离子电导率比粗晶CaF_2、PbF_2材料提高了1～2个数量级，大大提高了其应用价值。

利用纳米无机材料的非线性伏安特性，可以制备压敏元件。这方面研究和应用日渐活跃的是ZnO系纳米传感器，由于其具有均匀的晶粒尺寸，它不但适用于低电压器件，而且更适用于高电压电力站，它能量吸收能力高，在大电流时非线性好，响应时间短，电学性能非常好，且寿命长。

纳米无机材料可用于传感器的敏感元件。由于界面大、活性高，对外界环境的变化很敏感。如用纳米材料制成的湿度传感器有很高的湿度活性，湿度响应快，对温度、时间、湿度和电负荷的稳定性高。

在介电性能方面，由于纳米无机材料在低频下介电常数远高于普通无机材料，因此有可能作为大容量、小型化的电容器应用于电子、通讯等领域。

作为新型的压电材料，纳米无机材料有望制成换能器、滤波器、拾音器等，在水声、超声、医疗、通信等技术领域得到应用。

此外，利用纳米无机材料的独特的光学、磁学等性能，还有很多潜在的应用领域。

总之，纳米无机材料的应用前景是十分振奋人心的。虽然到目前为止，由于技术、成本等方面的原因，纳米无机材料在实际生产、生活当中的应用还相当少，但作为一种具有很多独特性能的新型材料体系，其潜力是无法估量的。相信随着科技、经济飞速发展，纳米无机材料大规模应用的日子也肯定会到来。

编写：李 蔚（中国科学院上海硅酸盐研究所）

第3章　介孔材料

1　概述

多孔固体材料具有空旷结构和巨大的表面积（包括内表面和外表面），是优良的吸附分离剂、催化剂、载体、离子交换剂和化学微反应器，已经被广泛用于石油化工、空气分离等领域。按照国际纯粹和应用化学联合会（IUPAC）的规定，介孔材料是指孔径处于 2～50 nm 之间的一类多孔固体材料；直径小于 2 nm 和大于 50 nm 的多孔材料分别被称为微孔和大孔材料。无机微孔材料主要包括活性炭、硅钙石以及大量的天然及人工合成沸石分子筛材料等，其中沸石分子筛材料以其规则排列的孔道结构和独特的物理、化学性质成为在当今吸附、离子交换及催化领域应用最为广泛的功能或载体材料。但受到孔径的限制，微孔沸石很少用于有大分子参与的化学过程，如重油化工、生物化工、制药等领域。传统意义上的一些介孔材料，如二氧化硅凝胶、氧化铝和柱状黏土等，虽然平均孔径较大，但孔径呈非均匀分布，同样限制了它们在分离及催化等领域的实际应用。无机大孔材料主要包括多孔陶瓷、水泥、气凝胶等，虽然孔径较大，但由于其孔径分布太宽而在立体选择性吸附、脱附及催化等方面存在严重的局限性。因此，合成孔径分布狭窄、性质稳定的介孔分子筛材料，便成为国内外众多材料、化学甚至物理、生物领域科学家们多年来共同的理想。

1992 年 Mobil 公司的研究者首次报道了使用长链阳离子表面活性剂作为结构导向剂合成了 M41S 系列的有序介孔氧化硅铝材料，引起了各界广泛重视。该材料以其极高的比表面积、规则有序的孔道、狭窄的孔径分布、孔径大小连续可调等优异特性，突破了沸石分子筛材料的孔径范围的限制，使得很多在沸石分子筛中难以完成的大体积分子的吸附、分离尤其是催化反应的进行成为可能，很快在世界各国兴起研究的热潮。同时利用这种材料的有序孔道作为纳米微粒的“微型反应器”，在其中组装具有纳米尺度的均匀稳定的“客体”材料，获得“主客体材料”，这种特殊的复合材料的主体产生的主体与客体间的主客体效应以及客体材料可能具有的小尺寸效应、量子尺寸效应等将使之产生不同于体相材料的奇特的物理化学性质，这种具有量子限域特征的纳米团簇线、纳米团簇点、超晶格等有序介孔异质复合材料有望在电极材料、光电器件、微电子技术、化学传感器、非线性光学材料等领域得到广泛的应用。因此介孔材料从它诞生一开始就吸引了国际上物理、化学、生物、材料及信息等多学科研究领域的广泛兴趣，目前已成为国际上跨多学科的热点前沿领域之一。

概括地讲，介孔材料是通过构成骨架的无机物种在溶剂相中，在表面活性剂的模板作用下通过超分子自组装而形成的一类结构新颖的有序多孔材料。其最常用的合成方法为水热合成法，其他的如室温合成、微波合成、湿胶焙烧法、相转变法及在非水体系中的合成也有一些报道。选择无机物种的主要理论依据是溶胶－凝胶化学，即原料的水解和缩聚速率相当，且经过水热过程等处理后提高其缩聚程度。

1.1　介孔材料种类及其结构特点

介孔材料的基本合成过程一般需要水、表面活性剂、无机源和催化剂等物质。表面活性剂的极性头与无机物种之间的界面组装作用力是不同合成体系中形成介孔分子筛的一个共同点。不同的无机物种和表面活性剂在不同的组装作用下可形成特定的合成体系，组装成具有不同组成、结构、形貌和孔径大小的介孔材料。按化学组成分类，有序介孔材料除了氧化硅基介孔材料以外，还包括非硅组成的介孔材料两大类，包括过渡金属氧化物、磷酸盐、硫化物、介孔碳等。通过改变两相界面作用力的类型或调变各种反应参数，如反应温度、浓度、时间等不同，可合成不同结构类型的介孔材料。下面以介孔氧化硅为例介绍介孔材料的种类及其结构特点。

1）M41S 系列　1992 年 Mobil 公司的科学家以长链阳离子表面活性剂为模板合成出了一类孔径在 2～10 nm 连续可调的新型分子筛材料，被认为是新一代介孔材料诞生的标志。这个家族的氧化硅介孔材料包括三种典型的结构类型：六方相的 MCM-41，立方相的 MCM-48 和层状结构的 MCM-50，其结构示意图如图 11.3-1 所示。其中具有均匀规整的一维六方孔道结构的 MCM-41 材料是目前研究得最多的介孔材料之一。

2）FSM-16　1990 年，Yanagisawa 等将层状硅酸盐材料 Kanemite（组成为 $NaHSi_2O_5 \cdot 3H_2O$）与长链烷基三甲基胺（ATMA）在碱性条件下混合处理，发生离子交换作用，得到孔径分布狭窄的三维介孔氧化硅材料。这是最早发现的氧化硅介孔材料，但因其结构不够理想，当时没有引起注意。后来，Inagaki 等对这种方法进行了改进，提出了介孔材料的相转变模型，并深入探讨了 FSM 的结构特征、吸附行为及金属离子的掺杂性能。

3）HMS　这是 Tanev 等利用长链伯胺分子作模板剂合成的一类具有六方结构但长程有序度不是很好的介孔材料，他们认为反应按照 S^0-I^0 途径通过氢键的作用而生成。与利用阳离子表面活性剂合成的介孔材料相比，HMS 材料的孔壁较厚，热稳定性和水热稳定性都有所提高，并且具有反应条件温和，模板剂可以回收利用等优点。

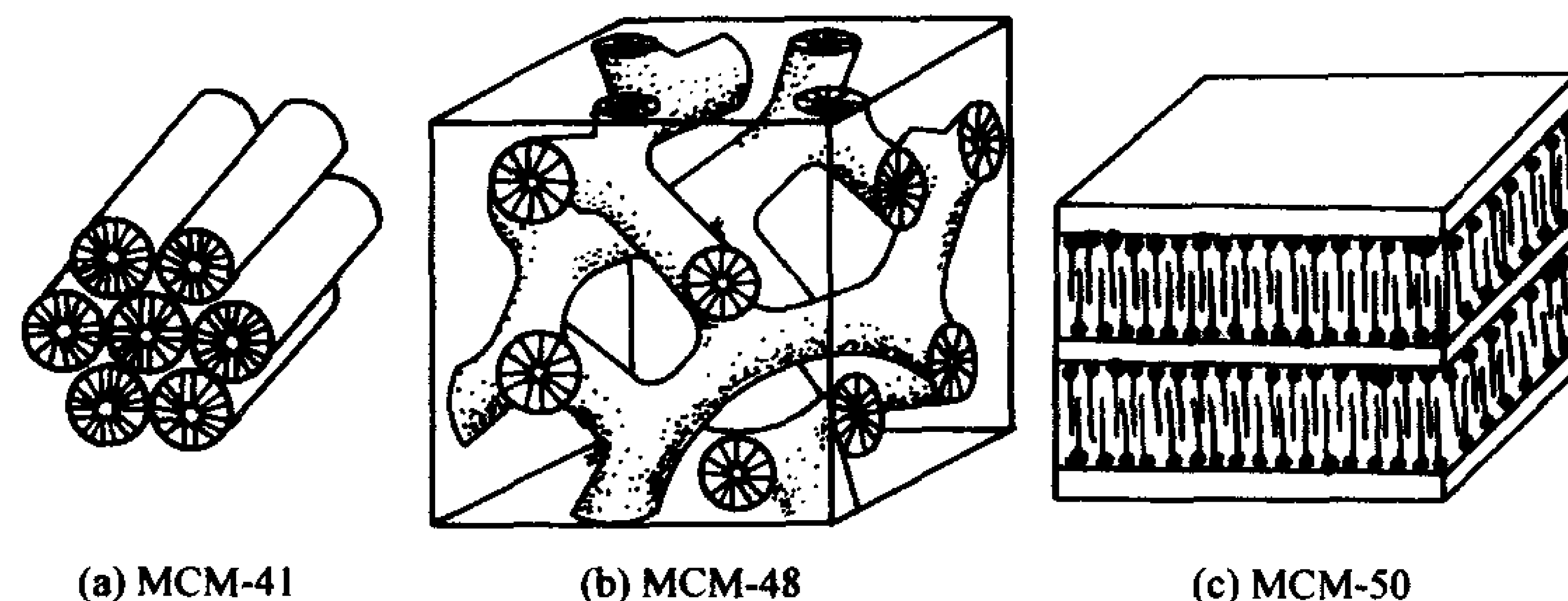


图 11.3-1　M41S 介孔材料的三种结构类型

4）SBA 系列　这是 Stucky 等人在酸性条件下合成的一种高质量的结构新颖的介孔结构氧化硅材料。利用双链结构的表面活性剂，如 $C_nH_{2n+1}N^+Me_2$（CH_2）$sN^+Me_2C_mH_{2m+1}$（记作 C_{n-s-m}），作为模板剂，通过改变两侧或中间烷基链的长度和性质，可以合成例如立方相的 SBA-1（空间群 Pm3n）以及三维六方相的 SBA-2（空间群 $P6_3/mmc$）等。利用嵌段聚合物如聚环氧乙烷－聚环氧丙烷－聚环氧乙烷（PEO-PPO-PEO）等为结构导向剂，可以合成出有序度高、稳定性好的介孔氧化硅材料，例如 SBA-15、SBA-16 等。特别是 SBA-15 由于有序度高、稳定性好、合成简单、模板剂价格低廉、孔径大等优点而备受关注。

5）KIT-系列　Ryoo 等合成的一种结构无序的介孔氧化硅材料。与 MCM-41 材料相比，这种材料具有高的比表面积，均一的孔道结构。其特别之处为三维结构相互交错，这对于进行吸附、分离、催化等方面的物质运输有利。

6）MSU-系列　这是由 Bagshaw 等人报道的利用非离子表面活性剂，例如聚氧乙烯醚类等，通过氢键作用，以 S^0-I^0 途径合成，长程有序度不是很好的介孔材料。其特点是反应条件温和，在中性、室温下即可进行，而且，表面活性剂能够被生物降解，毒性较低，因此比较有应用前景。

7）FDU 系列　这是复旦大学赵东元小组报道的大孔径、具有笼状结构的一类新型结构介孔材料，例如 FDU-1 是以嵌段共聚物 B50-6600（$EO_{39}BO_{47}EO_{39}$）导向作用下合成，具有超大孔径（12 nm）的介孔氧化硅材料；FUD-12 是用 Pluronic F127（$EO_{106}PO_{70}EO_{106}$）导向作用下合成具有笼状结构的介孔材料，笼的尺寸 10～12 nm，窗口尺寸 4～9 nm。

一般来说，介孔材料的空间对称性很大程度上决定于结构导向剂的种类、浓度等。目前常用的结构导向剂包括阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、非离子型嵌段共聚物以及混合型表面活性剂等。研究表明，介孔材料的介观结构与使用表面活性剂分子在胶束中的堆积准数 g [$g = v/(a_0 l)$] 有一定的对应关系，其中 v 为表面活性剂亲水部分体积；a_0 为亲水基团在胶束中的有效面积；l 为表面活性剂的有效长度。当 $g = 0.33$ 时对应立方相结构（空间群为 Pm3n）如 SBA-1；当 $g = 0.5$ 时所得晶相呈六方结构（空间群为 P6mm）如 MCM-41，FSM-16，SBA-3；当 $0.5 < g < 0.66$ 时所得晶相为立方相（空间群为 Ia3d）如 MCM-48；而当 $g = 1$ 时即得到层状结构的材料如 MCM-50。

介孔材料的介晶相在水热晶化过程中无机源的不同缩合行为在一定程度上会改变 v 及 a_0，从而可能改变其结构。例如 Huo 等在 SBA 分子筛晶化过程中研究发现，随着晶化时间的推移，在酸性介质中介晶相结构沿立方（Pm3n）→三维六方（$P6_3/mmc$）→二维六方（P6mm）→层状转化；而在碱性介质中则沿着三维六方（$P6_3/mmc$）→二维六方（P6mm）→立方（Ia3d）→层状转化。

此外，合成体系的浓度、酸度、温度、添加剂等的变化也会大大影响所合成材料的介观结构。它们实际上就是通过改变表面活性剂的堆积状态从而可以达到控制材料介观结构的目的。利用有效堆积参数可以较好地预测特定条件下导向剂作用形成的介观相结构以及解释实验现象例如相转变的发生等。表 11.3-1 列出了目前已报道的结构导向剂作用下合成的不同介观结构的氧化硅材料。

表 11.3-1　不同结构导向剂下合成的介孔二氧化硅有序介观结构

介观相结构	代号	表面活性剂
P6mm	MCM-41	TMA^+（$n = 12 \sim 18$）
		$C_{16-n-16}$（$n = 4, 6, 7, 8, 10$）
		CTAB 和 C_{18-3-1}
		[$(CH_3)_3N + H_{24}OC_6H_4C_6H_4OC_{12}H_{24}N +$ $(CH_3)_3$] [$2Br^-$]
		CPBr，$C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3$
	SBA-15	P123，P103，P85，P65
Pm3n	SBA-1 SBA-6	$H_{33}N(CH_3)(C_2H_5)^{2+}$
		$C_{16}H_{33}N(C_2H_5)_3^+$
		C_{18-3-1}
Im3m	SBA-16	F127
	FDU-1	B50-6600
Ia3d	MCM-48	C_nTMA^+（C_nTAB，C_nTACl，C_nTAOH，$n = 14 \sim 20$）
		$C_nTAB + C_{12}(EO)_m$（$n = 12, 14, 16, 18$；$m = 3, 4$）
		CTAB + $C_{12}NH_2$
		CTAB + $C_nH_{2n+1}COONa$（$n = 11, 13, 15, 17$）
		$C_{16-12-16}$
	FDU-5	P123
Pm3m	SBA-11	Brij 56（$C_{16}EO_{10}$）
$P6_3/mmc$	SBA-2	C_{12-3-1}，C_{14-3-1}，C_{16-3-1}
		Brij 76（$C_{18}EO_{10}$）
		F127（膜和纤维）
		omega-hydroxyalkylammonium
cmm	SBA-8	[$(CH_3)_3N^+H_{24}OC_6H_4C_6H_4OC_{12}H_{24}N^+$ $(CH_3)_3$] [$2Br^-$]
		P123，Brij 58，F127（膜）
L3		Brij 30（$C_{12}EO_4$）
C_2mm	KSW-2	$C_{16}TMA$
Fd3m	FDU-2	$C_{18-2-3-1}$，$C_{16-2-3-1}$

1.2　孔道连接方式

由上表可以看出，SBA-15具有和MCM-41相同的介观结构，但近期的研究表明，SBA-15介孔管道的墙壁上存在着许多微孔，连接于介孔管道之间。Antonietti等人采用X射线小角度散射技术研究证实了微孔的存在并认为它与用嵌段共聚物为模板的合成有关。后来，Zhao等人发明了一种新的方法，即在形成SBA-15之初，渗入1，3，5-三甲基苯（TMB），使嵌段共聚物与TMB形成的胶束在高温水热处理中体积膨胀，撑破无机墙体原来的微孔区域，从而产生一种新型的三维连通的SBA-15材料，无机墙壁上微孔全部变为较大的介孔。

在介孔材料中，除了MCM-48、FDU-5具有三维的均匀双连续介孔管道结构（图11.3-2a），大部分的介孔材料都具有三维的笼状孔道结构，其中包括体心立方的SBA-16（Im3m）（图11.3-2b），简单立方结构的SBA-1、SBA-6（Pm3n）（图11.3-2c），三维六方的SBA-2（$P6_3/mmc$）等介孔氧化硅材料。一般利用N_2吸附等温线的吸附分支可以计算介孔笼的尺寸，由脱附分支计算连接介孔笼的窗口尺寸。但是一些小孔径的笼状介孔材料的吸附与脱附分支往往相互重合，不能真实反映材料的孔道大小，只能作为参考。日本科学家Terasaki首次采用高分辨电镜技术来表征介孔材料的孔道结构，他们测得SBA-16材料连接介孔笼的窗口尺寸约为2.3 nm，介孔笼之间只在［111］方向上连接。

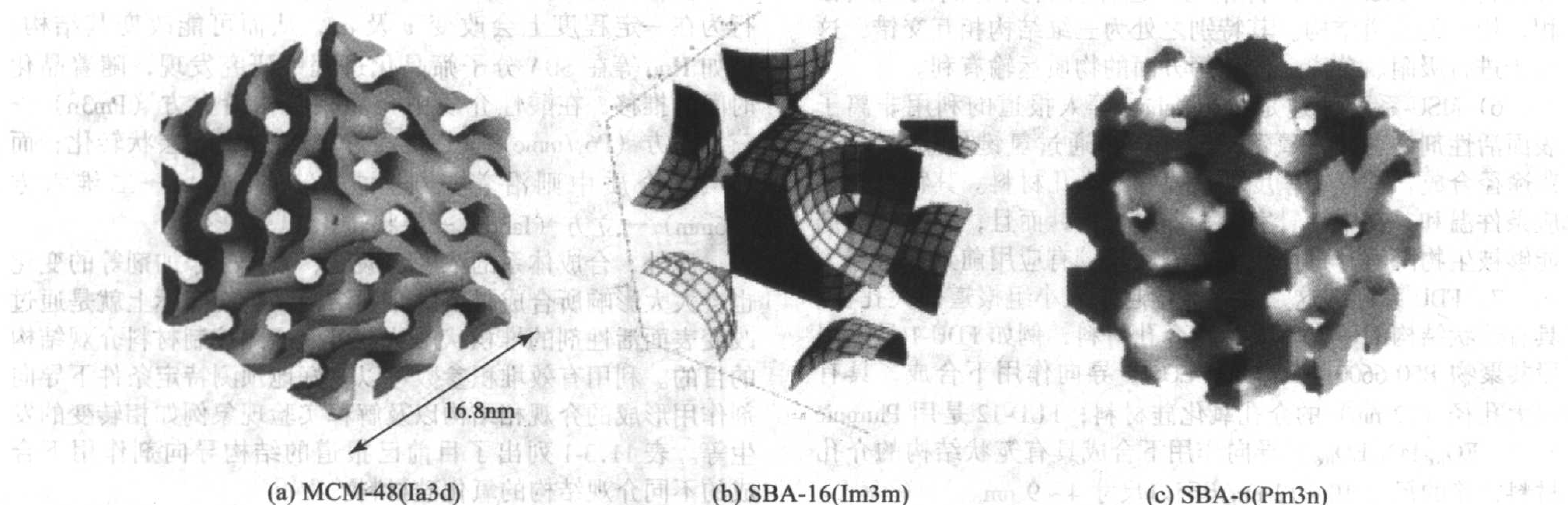


图11.3-2　三种不同的介观结构氧化硅材料的孔道模型示意图

2　介孔材料的合成机制

介孔材料主要通过可溶性硅源与表面活性剂胶束通过自组装作用形成，为解释介孔材料的形成机理，人们提出了多种模型，比较具有代表性的有液晶模板机理、硅酸盐棒状自组装模型、电荷密度匹配模型以及协同自组装模型等等。

2.1　晶模板机理

Mobil公司的研究者将表面活性剂生成的液晶作为形成MCM-41介孔材料结构的模板剂。他们认为有序介孔材料的结构取决于表面活性剂疏水链的长度，以及不同表面活性剂浓度的影响等，并提出两条可能的合成途径（图11.3-3）：途径①是，当表面活性剂浓度较大时，先形成六方有序排列的液晶结构，然后硅铝酸根以液晶相为模板，填充于其中；途径②是，无机离子的加入，与表面活性剂相互作用，按照自组装方式共同排列形成六方有序的液晶结构。

由于在实际合成过程中，使用模板剂的浓度一般都远低于其形成液晶所需的最低浓度，因此通过路径①形成介孔相的可能性甚小；路径②尽管能解释六方结构介孔相的形成过程，但无法合理解释表面活性剂与无机源的不同比例对介孔结构的影响。实际上，用真正的液晶模板机理解释的实验现象还很有限，按真正的“模板路线”合成介孔材料还是非常困难的。

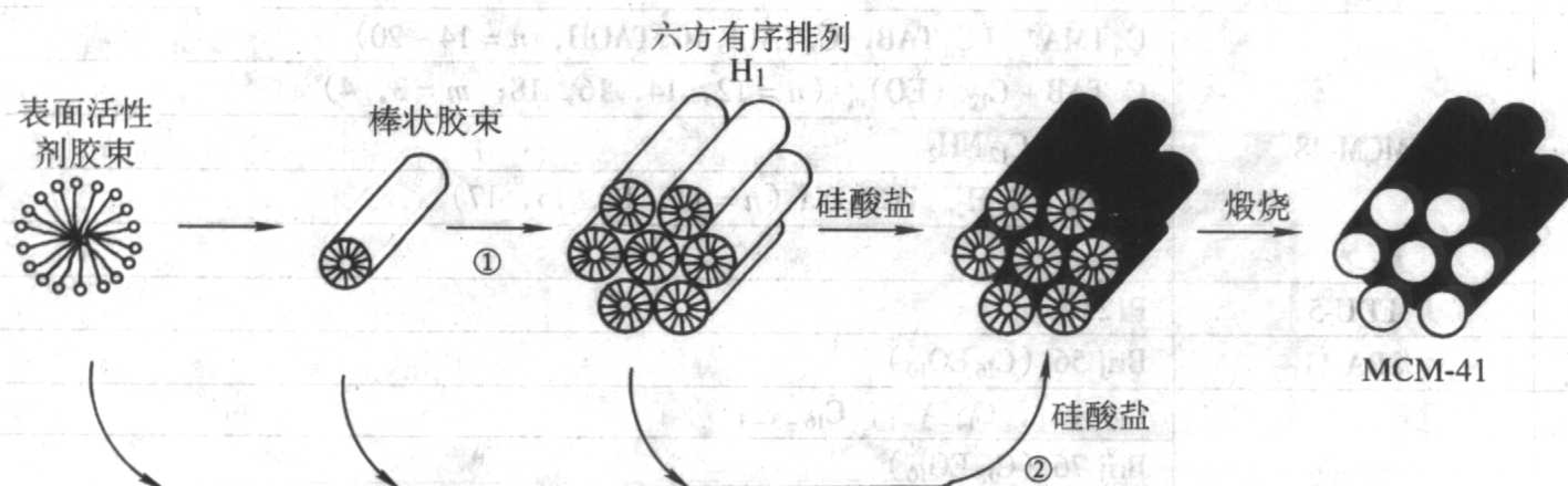


图11.3-3　MCM-41介孔材料合成机理示意图

2.2　棒状自组装模型

Davis利用原位[14]N核磁共振谱技术对表面活性剂浓度大于棒状胶束形成的临界浓度时所合成的介孔材料进行研究，认为首先表面活性剂可以在水中形成无序的棒状胶束，胶棒再与硅酸盐无机物种发生相互作用，在胶棒周围生成二三原子层的交联的SiO_2，形成随机排列的有机－无机棒状胶束，经过一定长时间后，自发地聚合成能量有利的六方结构排列的介观结构，并进一步缩聚进行结构调整，从而形成高度有序的介孔晶相结构如图11.3-4所示。

因为表面活性剂溶液中棒状胶束长短不一，长的棒状胶束要克服很大的能量云，自组装成有序的介观结构，这样

Davis 的机理不能很好地解释 MCM-41 可以具有微米尺寸长的孔道，而在溶液中最长的棒状胶束也不过 1～2 μm。另外，在合成条件下的表面活性剂溶液中，除棒状胶束外，还有球状等胶束，如果周围有 SiO_2 的胶束自发地聚集在一起生成长程有序的相，除六方相 MCM-41 外，还应该有其他物相，因此这个机理也不能很好地解释立方相 MCM-48 和层状相氧化硅介观结构的生成。



图 11.3-4 棒状自组装机理示意图

2.3 电荷密度匹配机理

Monnier 等根据 X 射线电子衍射（XRD）观察到在形成 MCM-41 六角相之前，溶液中已经先生成了层状中间相，然后再发生相转变而生成六角介孔分子筛这个实验现象，提出了电荷密度匹配模型。他们认为层状结构是六方结构的前体之一，并认为介孔结构的形成由以下 3 个过程组成：①无机硅源与表面活性剂活性基团通过静电力相互作用形成多齿配位；②无机硅源在表面活性剂胶束表面通过电荷密度匹配形成液晶相；③无机网络体的聚合和缩聚。该机理认为，层状中间相较低聚合程度的硅酸根聚集体有较高的电荷密度，可以和较多的表面活性剂分子相互作用。但随着硅酸根聚集体进一步缩合，聚集体电荷密度降低，为了维持电荷密度平衡，因而导致硅氧层起皱以增大界面面积来匹配表面活性剂的电荷密度。从而使有机-无机的层状中间相向六方结构的转变如图 11.3-5 所示。这一结果可对介孔材料合成过程中不同晶相的转化给予较合理的解释。

2.4 协同作用机制

Stucky 等认为无机和有机分子级的物种之间的协同合作共同组装生成三维有序排列的介观结构。多聚的硅酸盐阴离子与表面活性剂阳离子发生相互作用，在界面区域的硅酸根聚合改变了无机层的电荷密度，这使得表面活性剂的长链相互接近，无机物种和有机物种之间的电荷匹配控制表面活性剂的排列方式，如图 11.3-6 所示。他们认为预先有序的有机表面活性剂的排列（如棒状胶束）不是必需的，反应的进行将改变无机层的电荷密度，整个无机和有机组成的固相也

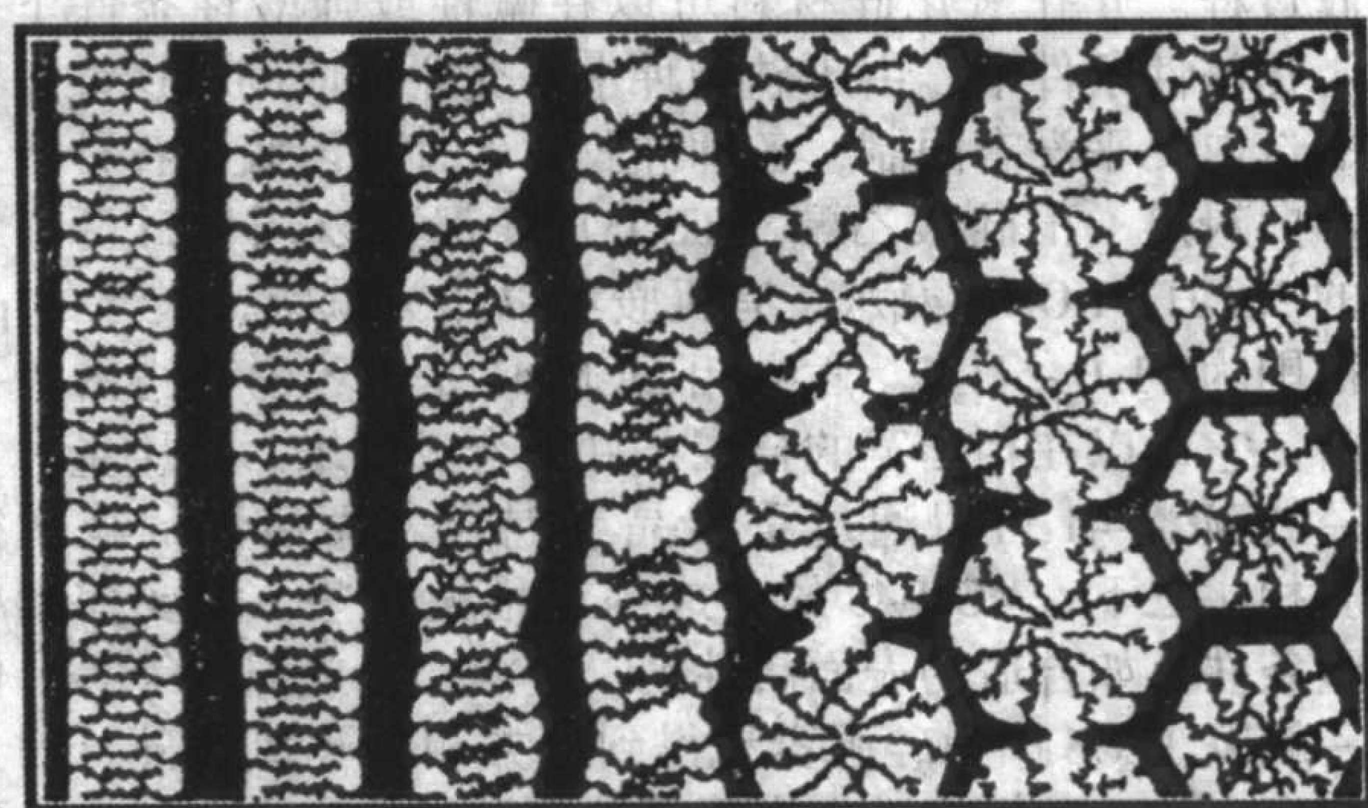
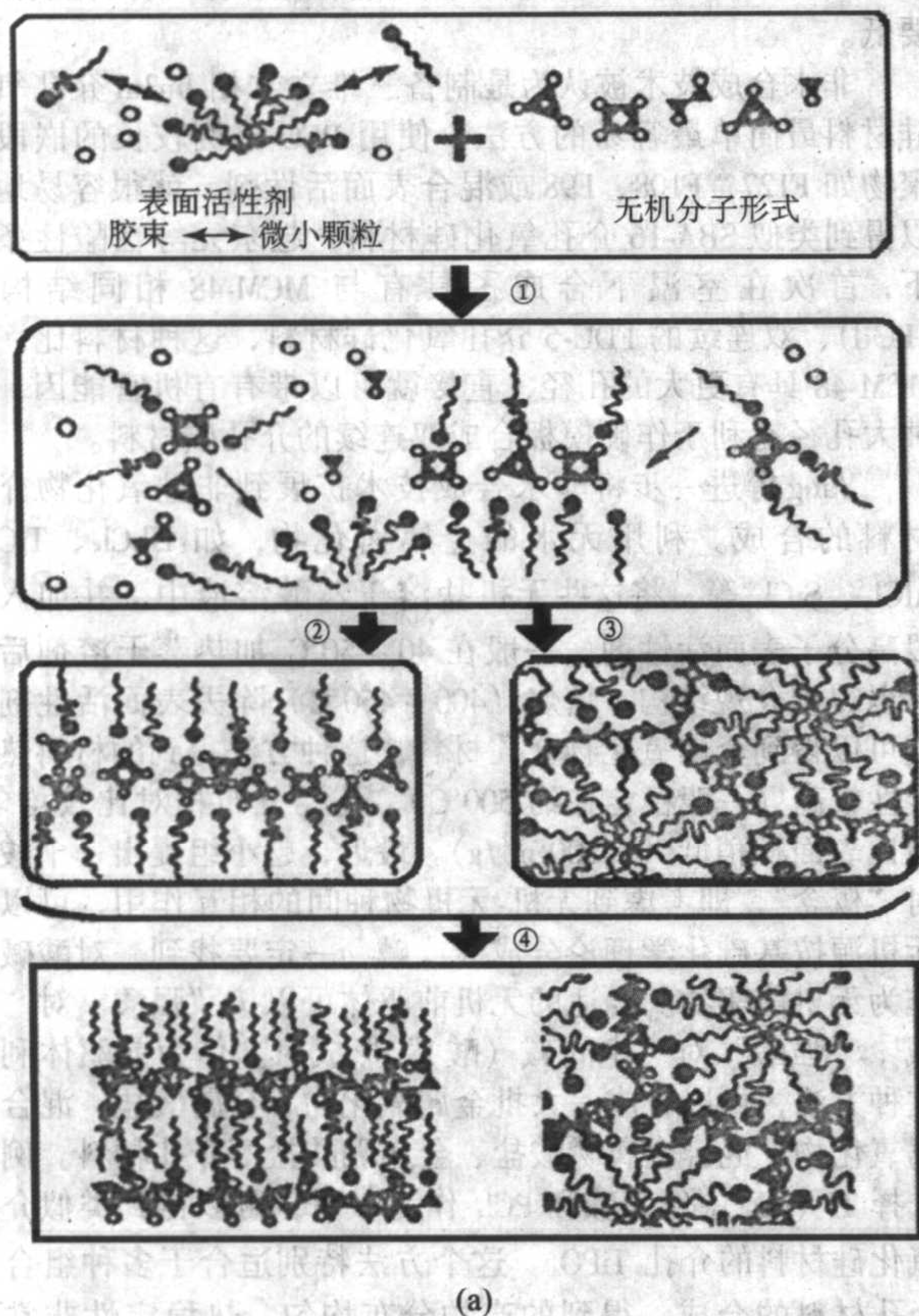


图 11.3-5 电荷密度匹配机理示意图



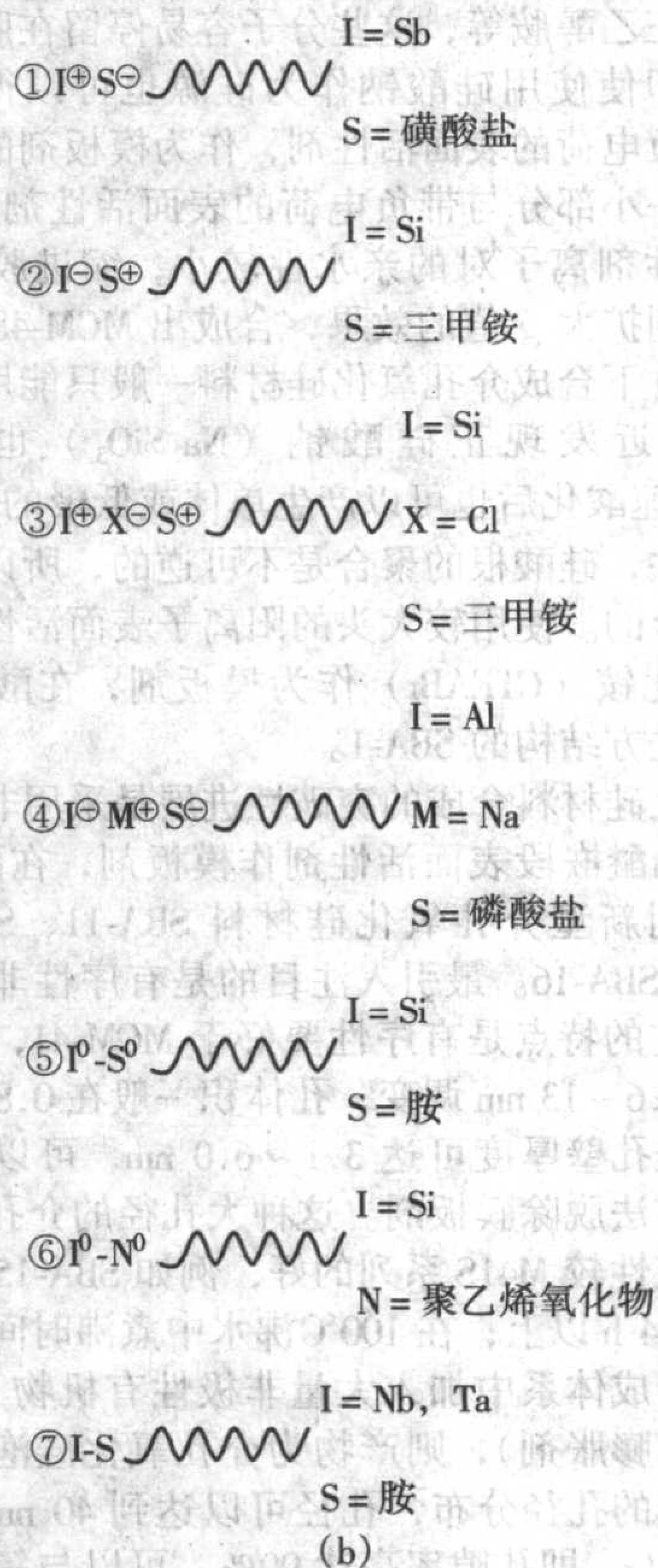


图 11.3-6 协同作用机理示意图（a）和协同作用机理合成路线（b）

随之而改变。最终的物相则由反应进行的程度（无机部分的聚合程度）和表面活性剂电荷匹配的组装程度而定。他们还认为有机、无机物种的不同形式匹配的离子对间的动力学作用在形成介孔材料的过程中起决定作用，也就是说，通过控制合成参数如混合物组成、反应温度等的细微差异都可以引起合成介孔相结构的变化。

协同作用机理可以解释介孔材料合成过程中的许多实验现象，例如合成条件的不同可以导致介晶相结构的差异；另外它也适合于一些非硅体系介孔材料的合成，因此具有一定的普遍性，受到人们广泛接受。尤其经过不断的完善，他们利用该机理首次在酸性条件下实现了 SBA 系列介孔氧化硅的合成，在一定程度上可以用于指导实验。

3 介孔材料合成技术

3.1 “水热”合成

介孔材料一般是通过溶液化学反应制备的，类似于沸石分子筛的“水热”合成条件。制备过程经历了典型的溶胶-凝胶过程。介孔氧化硅材料可以在碱性或强酸性条件下合成。在碱性条件下，由于硅物种水解交联反应的可逆性，硅源的选取几乎没有限制，各种硅胶、各种硅溶胶、各种水玻璃、白炭黑、正硅酸乙酯（TEOS）等都可以用作硅源，常用的 NaOH、KOH、氨水、有机胺可以作为碱源，最佳的 pH 值范围为 11.0～11.5。六方相 MCM-41 是最容易获得的介孔材料，它可以在相当宽的合成条件下合成出来。高质量、大孔径的 MCM-41 可以通过重结晶或混合表面活性剂技术得到。相比之下，MCM-48 的合成困难稍大一些，需要控制好实验条件，如合适的表面活性剂、硅源、合成温度等等。例如一般以 TEOS 作为硅源容易得到立方相介孔氧化硅，因为水解产生的乙醇倾向进入表面活性剂胶束的疏水区域，导致表面活性剂头部体积增大。另外加入中等极性的分子到合成体系中，如三乙醇胺等，这些分子容易停留在胶束的疏水区域的外围，即使使用硅酸钠作为硅源也可以得到 MCM-48。加入少量带负电荷的表面活性剂，作为模板剂的带正电的表面活性剂的一小部分与带负电荷的表面活性剂生成离子对，这些表面活性剂离子对的亲水性较小，缩进胶束的疏水区域，从而达到扩大 g 值的效果，合成出 MCM-48。

酸性条件下合成介孔氧化硅材料一般只能用单聚体的硅源 TEOS，最近发现正硅酸钠（Na_2SiO_3）也可作硅源。Na_2SiO_3 在快速酸化后也可以产生单体或低聚的硅酸盐物种。由于酸性条件，硅酸根的聚合是不可逆的，所以低聚或单体的硅源是适合的。使用较大头的阳离子表面活性剂如十六烷基三乙基溴化铵（CTEABr）作为模板剂，在酸性条件下可以合成简单立方结构的 SBA-1。

介孔氧化硅材料合成的突破性进展是采用非离子表面活性剂或聚乙烯醚嵌段表面活性剂作模板剂，在酸性条件下，合成了一系列新型介孔氧化硅材料 SBA-11、SBA-12、SBA-13、SBA-15、SBA-16。最引人注目的是有序性非常好的六方相 SBA-15，它的特点是有序性要好于 MCM-41，孔径尺寸很大，可以从 4.6～13 nm 调变，孔体积一般在 0.85～1.3 cm^3/g 之间，氧化硅孔壁厚度可达 3.1～6.0 nm，可以通过煅烧或溶剂萃取的方法脱除膜板剂。这种大孔径的介孔材料对高温和热水的稳定性较 M41S 系列的好，例如 SBA-15 结构可以在 1 000℃焙烧 24 h 以上；在 100℃沸水中煮沸时间可以长达一周。如果在合成体系中加入大量非极性有机物（如三甲苯，一般称作有机膨胀剂），则产物为介孔氧化硅泡沫，这种材料具有非常窄的孔径分布，孔径可以达到 40 nm，孔体积可高达 2.25 cm^3/g，即孔隙率高达 90%，可以与氧化硅气凝胶媲美，介孔氧化硅泡沫具有很好的热稳定性。

高有序度的 SBA 系列介孔材料目前越来越受到人们的重视，它不仅有序度高、壁厚、热（水热）稳定性好，模板剂价格便宜，无毒，而且合成简单、易重复，它的孔径可用简单加热的方法（水热处理）来调节，加热温度越高孔径越大。更重要的一点是最近人们发现 SBA-15 墙壁结构有着与 MCM-41 完全不同的结构。SBA-15 墙壁带有大量的不均匀的微孔，甚至有 2～3 nm 的介孔，被认为是由于 PEO 基团在合成中插入了无机墙中所致。当高温水热处理时，嵌段共聚物的 PEO 受热变得疏水，从无机墙中收缩回来，使表面活性剂的胶束变大，从而产生大孔径的 SBA-15，并且微孔体积减少，并在墙壁上留下无序排布的微孔或介孔结构。

3.2 非水合成技术

与“水热”合成法相比，非水合成法由于比较方便获得介孔材料，特别适合于制备介孔薄膜、片状、球状材料以及非硅体系介孔材料，近年来越来越得到人们接受和青睐。这种方法最早是由美国科学家 Brinker 发现并用于介孔氧化硅薄膜材料中。赵东元等进一步发展了这一方法，并将其用于大块介孔材料包括非氧化硅介孔材料的合成。非水合成采用的是典型的溶胶-凝胶化学反应过程，所不同的是引入了表面活性剂自组装，即在有机溶剂中（一般采用乙醇、四氢呋喃、乙腈等）加入微量酸催化下，TEOS 与化学计量的水进行预水解，水解温度可以控制在 25～70℃之间，已经水解产生的低聚的硅酸根再与溶于有机溶剂中的表面活性剂作用，在溶剂挥发过程中，硅物种进一步聚合交联，并与表面活性剂快速自组装产生介观结构，焙烧除去表面活性剂之后就产生介孔材料。但是这种合成法得到的介孔材料往往在低角度（2θ：3°～5°）很难观察到尖锐的衍射峰，说明材料的有序度有所降低，这可能与非水体系下介观结构形成速率太快造成孔道尺寸分布不均，使 XRD 衍射线峰宽化所致。另外，非水条件下得到的介孔材料比水热法得到的产物的比表面积要低。

非水合成技术被认为是制备三维立方相 Im3m 介孔氧化硅材料最简单最容易的方法，使用 PEO 比例较长的嵌段共聚物如 F127、F108、F98 或混合表面活性剂，就很容易地可以得到类似 SBA-16 介孔氧化硅材料。赵东元等在酸性条件下，首次在室温下合成了具有与 MCM-48 相同结构的（Ia3d）、双连续的 FDU-5 介孔氧化硅材料，这种材料比一般 MCM-48 具有更大的孔径，直接就可以带有有机官能团，这种大孔径有利于作硬模板合成双连续的介孔碳材料。

Yang 等进一步将非水合成技术扩展到非硅氧化物介孔材料的合成。利用无水的金属卤化物，如 $HbCl_5$、$TiCl_4$、$AlCl_3$、$SiCl_4$ 等，将这些无机盐溶于乙醇溶液中，并加入嵌段高分子表面活性剂，一般在 40～50℃ 加热蒸干溶剂后就可以得到介观结构，焙烧（400～450℃）除去表面活性剂后就可以得到金属氧化物介孔材料，这种方法得到的材料热稳定性较高（一般稳定在约 500℃），孔径分布相对比较均匀，但比表面积稍低（<200 m^2/g）。最近，赵小组提出一个酸碱对“概念”，即考虑到无机-无机物种间的相互作用，可以将无机源按基础化学理论分成酸或碱，一定要找到一对酸碱对作为无机前驱物。合适的无机前驱体可以按“强酸”对“强碱”，“强酸”对“中间碱（酸）”形成对。作为前驱体利用这种方法，可以合成一大批金属氧化物、金属酸盐、混合金属氧化物、混合金属磷酸盐、金属硼酸盐等介孔材料。例如选择 Ti（OEt）$_4$ 作为碱和 PCl_3 作为一对，可以得到类似介孔氧化硅材料的介孔 $TiPO_4$。这个方法特别适合于多种组合的介孔材料的合成，得到的产物分布均匀，热稳定性非常高（一般大于 700℃），有序性非常好，孔径分布非常窄。

3.3 二次合成

除上述直接合成外，二次合成也是介孔材料合成的重要手段之一。为了增加孔壁厚度或局部的有序性，提高稳定性，必须通过二次合成法，即通过移植或重结晶方法来实现。例如：通过 MCM-41 和三氯化铝的反应来稳定 MCM-41，和母体材料相比，处理后的材料有较好的机械稳定性和水热稳定性，这可能是因为增加了孔壁厚度及交联度并弥补了缺陷。

重结晶能使介孔材料晶体相更加完美。将新制备的干燥后的固体样品加水，接近中性介质中 100℃左右加热数天（一周左右），多数样品合成产物经过这样处理后，其质量（有序程度、热稳定性等）有明显的改善，有时还会伴随着孔径的变大。另外，二次合成方法也是合成杂原子取代的介孔材料非常好的方法。

4 介孔材料的形貌控制

在催化、分离和传感器等诸多领域，对介孔材料的形态结构都有一定的具体要求，因此形貌控制也是介孔材料研究中的一个重要分支。与微孔分子筛中有机分子和无机网络之间的组装作用相比，介孔材料的无机墙壁是由无定形物组成，其无机-无机、甚至无机-有机物之间的相互作用较弱，这使得在介孔材料合成中，在控制其介孔结构的同时对其在微米到厘米尺寸上的宏观形貌进行调控成为可能。在碱性条件下，有机-无机间的相互作用为较强的静电引力；在强酸性条件下，无机网络通过氢键与有机模板发生弱相互作用，硅物种的水解和缩聚比较容易控制，进一步利用乳液化学改变硅物种的生长环境，从而可以方便地制得介孔纤维、薄膜、薄片和球等不同形貌的介孔材料。例如通过引入无机盐，增强有机-有机、有机-无机物种间的相互作用力，在酸性条件下可以合成出介孔单晶。

4.1 介孔薄膜

由于薄膜材料在吸附、分离和光电器件等方面具有较粉体材料无可比拟的优越性，因此介孔薄膜已经成为近年来介孔材料领域的一个研究热点。介孔薄膜最常用的合成方法主要包括两相界面的外延生长、挥发诱导自组装工艺（evaporation-induced self-assembly process，简称 EISA）以及水热合成三种基本形式。Yang 等在云母-水界面成功合成了具有稳定六方结构的介孔薄膜，后来又在空气-水界面合成了无支撑的介孔薄膜材料，且气相界面的均方根表面粗糙度仅有3 Å。施剑林小组利用 EISA 工艺不仅成功地制得了高度有序的介孔薄膜，而且采用一种简单的模板置换工艺（TDP），（如图 11.3-7 所示）实现了在不用先除表面活性剂的条件下，以钛酸丁酯为金属源，将纳米 TiO_2 粒子组装在介孔薄膜的孔道中，并且没有对薄膜的有序性结构产生明显的破坏作用。但是，定向排列薄膜的一维介孔孔道与薄膜表面平行，不利于物质的多维传递，在一定程度上限制了介孔薄膜在物质分离等方面的应用。Zhao 等利用一种新的酸催化多相反应，通过无机盐与共聚物的自组装过程合成出具有三维尺寸、海绵状孔道结构的氧化硅薄膜，并且通过调整反应参数可以控制孔径的大小。Stucky 等利用双头季铵盐为模板合成了三维六角（$P6_3/mmc$）结构的氧化硅介孔薄膜，其定向生长的轴与膜的生长界面垂直，为物质在膜垂直方向上的传递提供了通道，同时他们采用非离子表面活性剂和嵌段共聚物，合成出有序度高、孔径大的二维及三维结构的介孔氧化硅和过渡金属氧化物薄膜，从而大大拓宽了介孔薄膜的种类和结构。

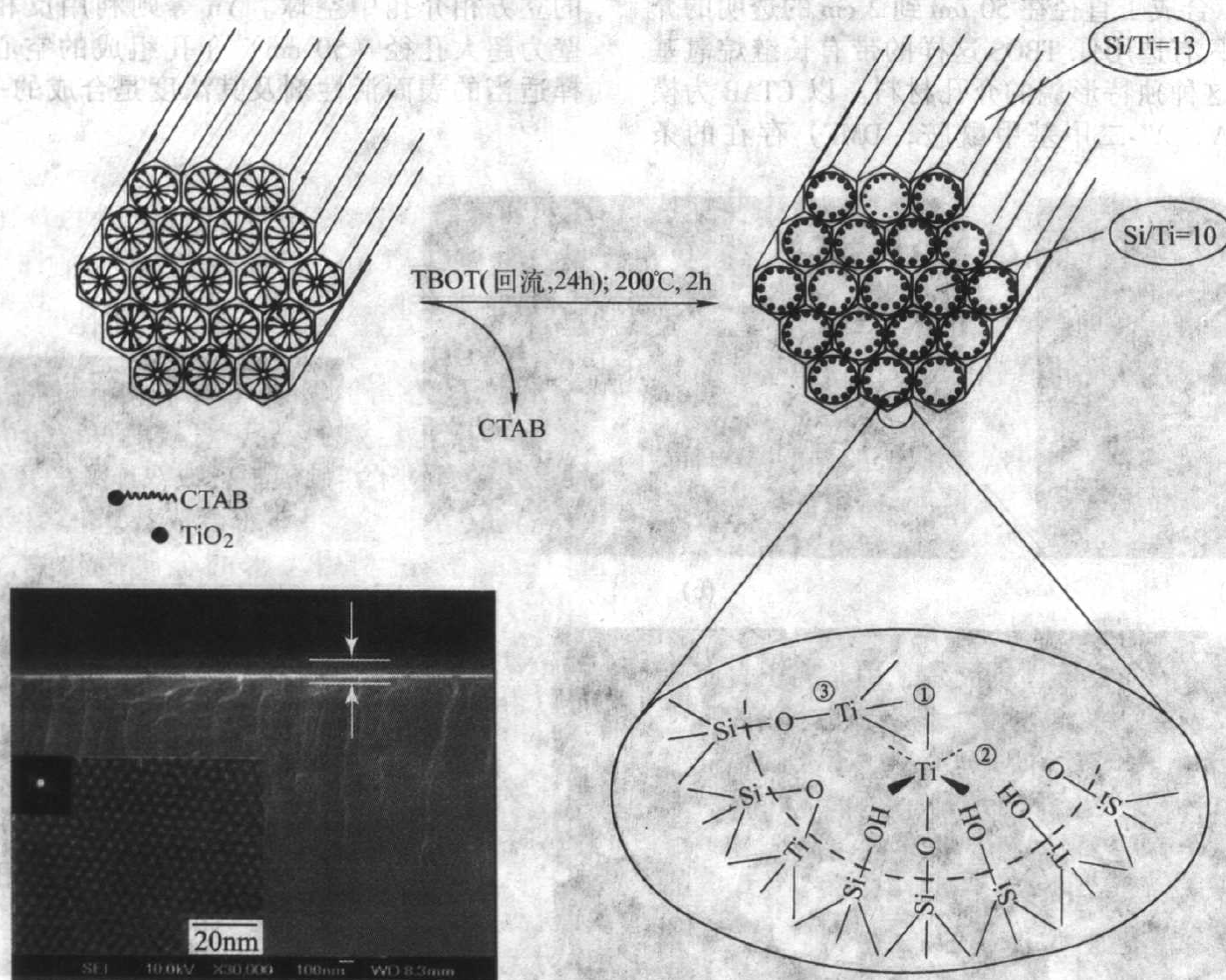
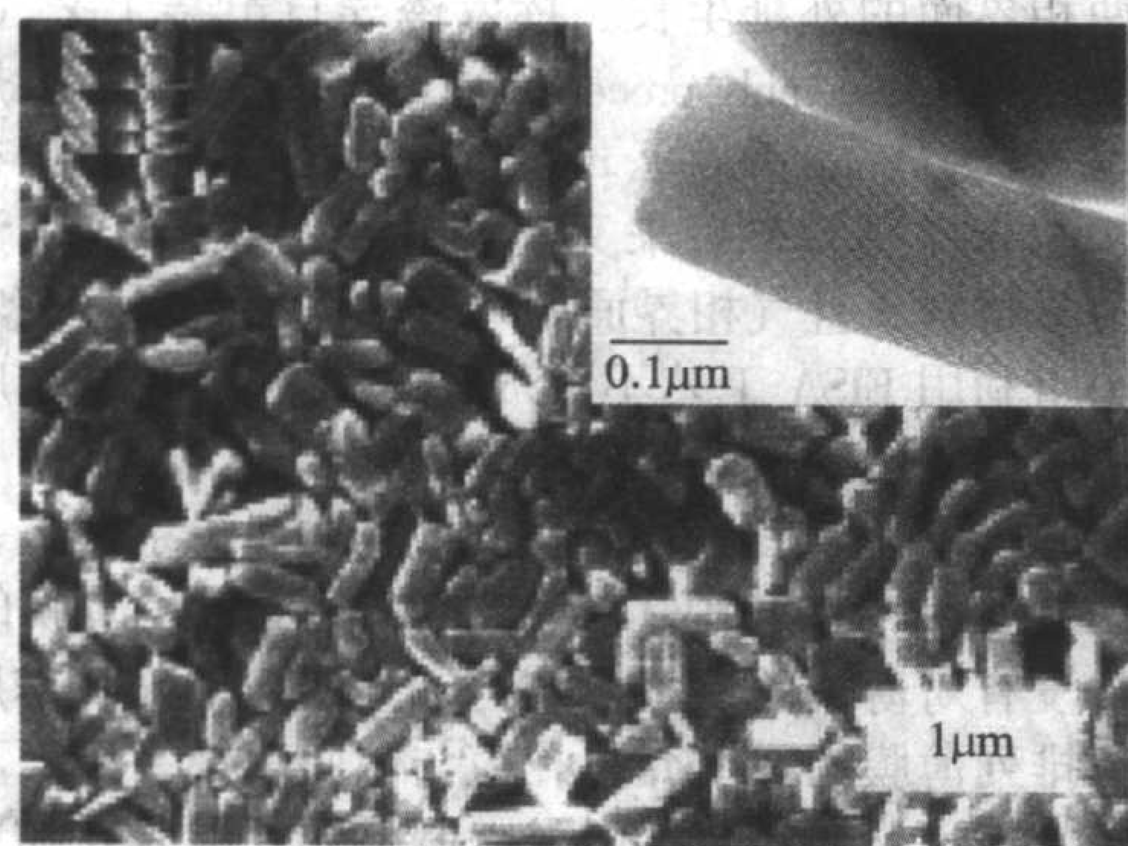


图 11.3-7 模板置换工艺在介孔氧化硅薄膜中组装 TiO_2 纳米微粒的示意图及电镜照片

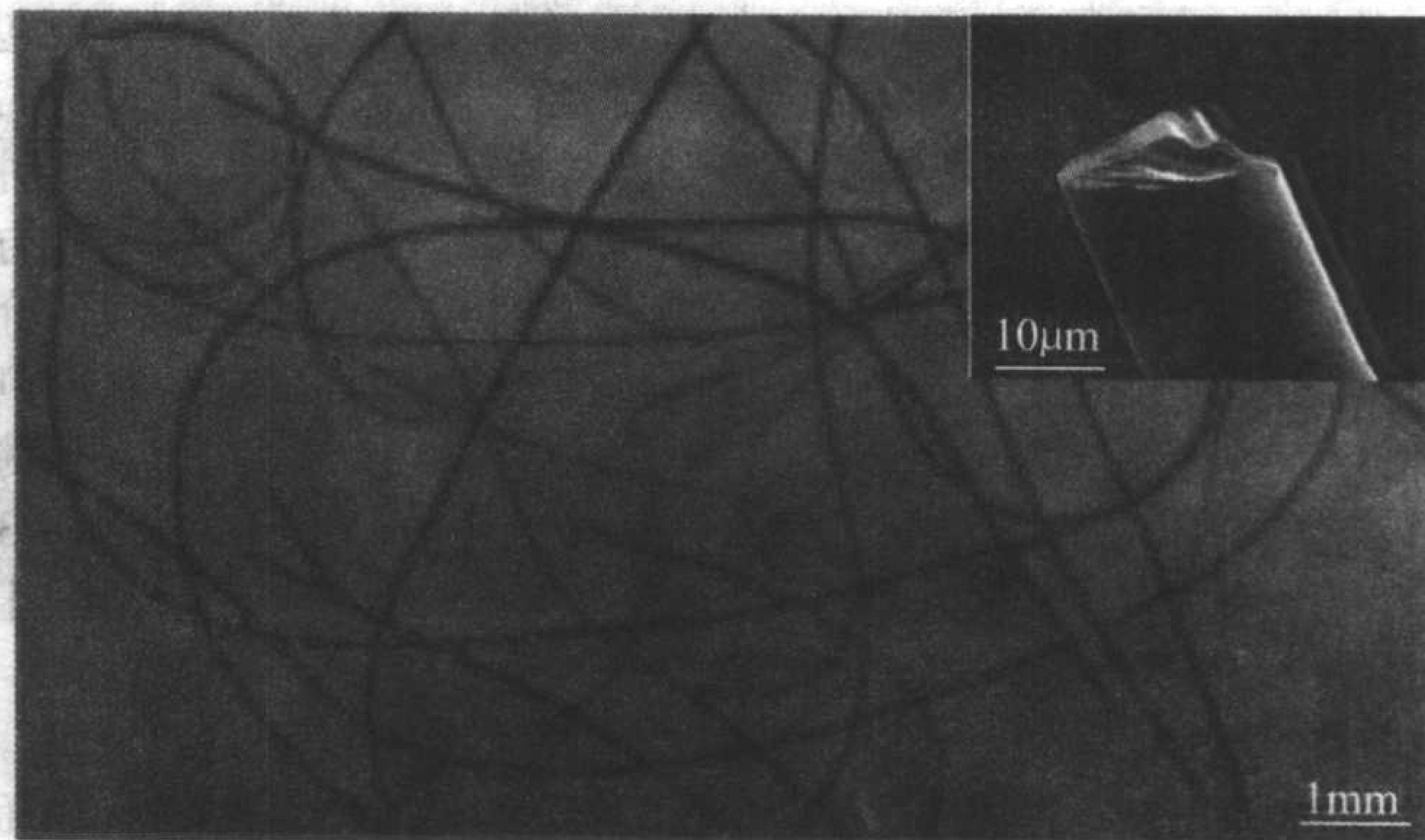
4.2 介孔纤维或管状材料

在酸性两相溶液中，Huo 等采用一步静置法，合成出了介孔纤维。静置或缓慢搅拌两相溶液，在其界面会先形成一层介孔薄膜，之后在水相中生长出介孔纤维，介孔纤维的直径在 1 ~ 10 μm，长度从 100 μm 到 5 cm 不等。Yang 等利用两亲的共聚物（PEO-PPO）作为结构导向剂，首次成功地合成出具有三维六方笼状孔道结构或二维六方孔道的大尺寸氧化硅纤维，它们的平均孔径为 4 ~ 6.3 nm，外观直径可从几百纳米到几百微米。Baskaran 等在酸性条件下快速蒸发已水解

的烷氧基硅烷和阳离子表面活性剂溶液得到了纺丝状的介孔纤维。Zhao 等利用三嵌段共聚物 P_{123}（PEO-PPO-PEO）为模板，正硅酸甲酯为硅源合成出纤维状的 SBA-15。1996 年 Mou 等通过严格控制反应体系的值，首次报道合成了具有管中管（tubules within tubules，TWT）独特结构的管状介孔氧化硅材料。后来，Mou 等又报道了以长链的阳离子表面活性剂为模板剂，通过一种特殊的氨水后水热处理过程，合成出外观直径为 80 ~ 150 nm、长度为 300 ~ 400 nm 的介孔氧化硅纳米管。这种短道的介孔管材料可用于制备具有优异性能的化学传感器以及光电器件等，特别有利于催化、吸附及分离过程中的物质传输。



(a)

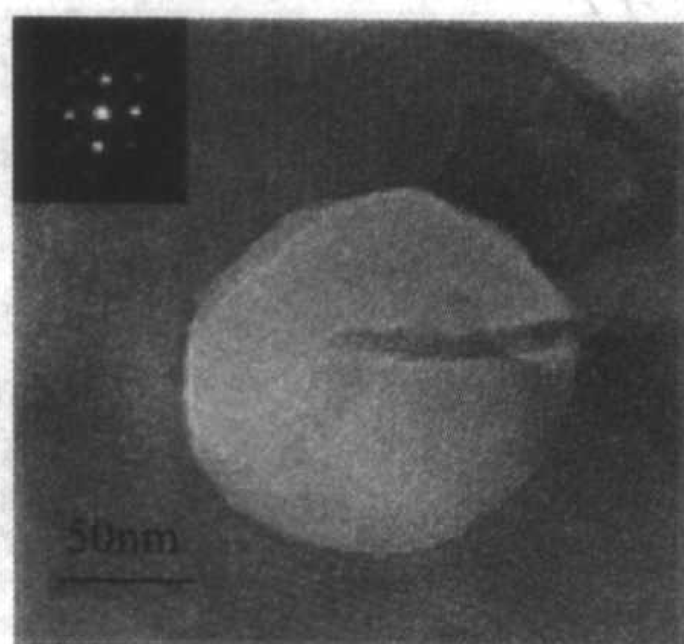


(b)

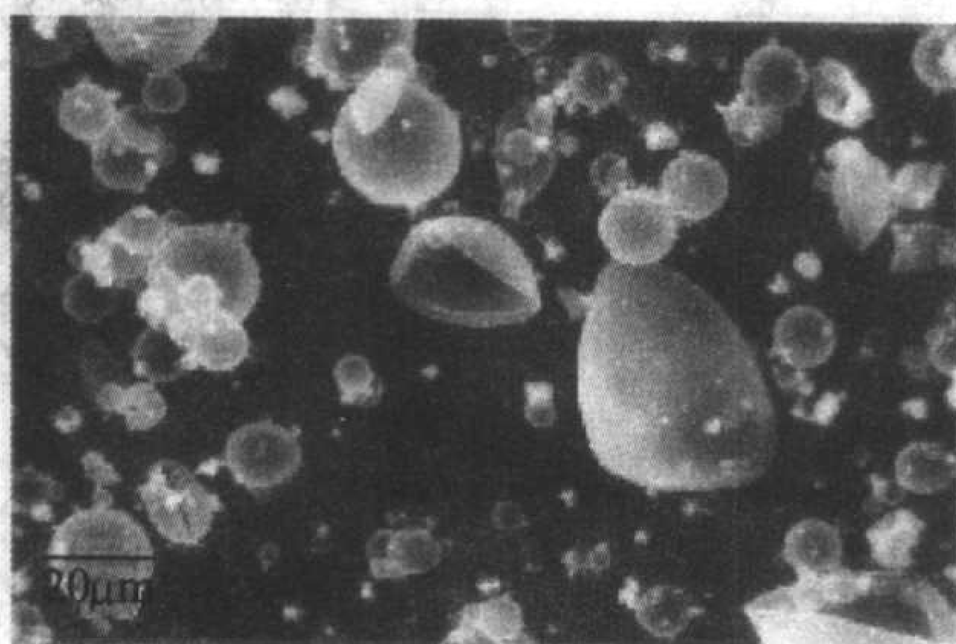
图 11.3-8　短柱状介孔氧化硅（a）及长纤维状介孔氧化硅（b）的电镜照片

4.3　球形介孔材料

Schucht 等结合乳液化学，在酸性条件下制得了具有二维六方和三维六方介孔结构的空心球。通过控制搅拌速率可以在 10 ~ 50 μm 范围内调控空心球的大小，而且还可以将 Cu^{2+} 等过渡金属离子引入介孔骨架，直接用作催化剂。Huo 等以 TBOS 为硅源，合成了直径在 50 μm 到 2 cm 的透明的介孔硬球，他们认为只有选用像 TBOS 这样的带有长链烷氧基的硅源才容易得到这种独特形貌的介孔材料。以 CTAB 为模板剂，有机溶剂（*N*，*N'*-二甲基甲酰胺，DMF）存在的条件下，Luo 等利用氨水催化无机网络的生长，合成出纳米尺寸的介孔球，球的尺寸可通过改变 DMF 和水的配比或氨水的浓度来调控。Brinker 研究小组发展了一种快速的气溶胶方法来合成具有六方、四方和囊泡状的介孔球，整个合成过程仅需 6 s，大大地缩短了反应进程。Shi 等人利用简单的控制硅源水解速率的方法，成功地合成了高稳定性的立方相介孔中空球。Yu 等则利用反相乳液法合成出墙壁为超大孔径（50 nm）介孔组成的空心球，他们认为选择适当的表面活性剂及其浓度是合成的一个关键。

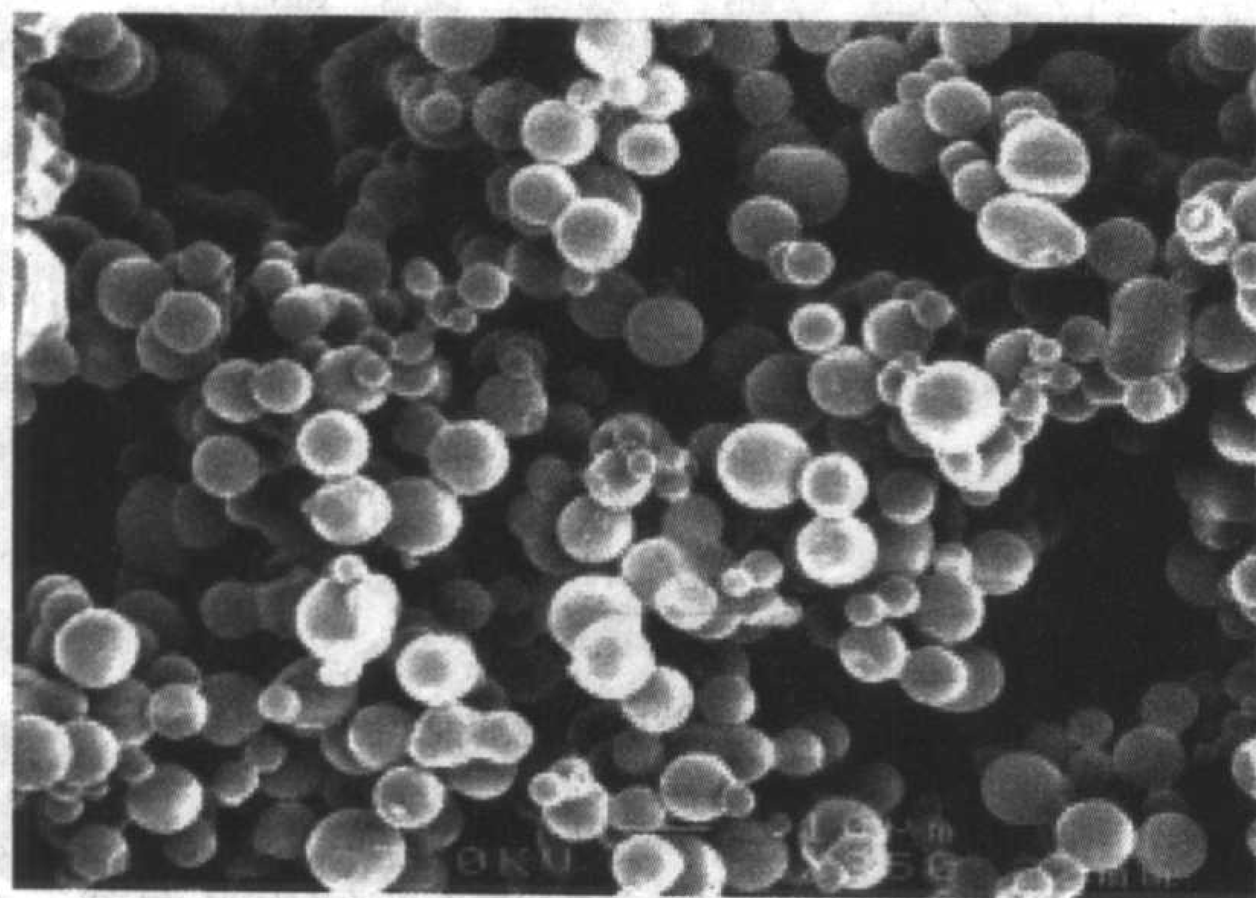


(a)



(b)





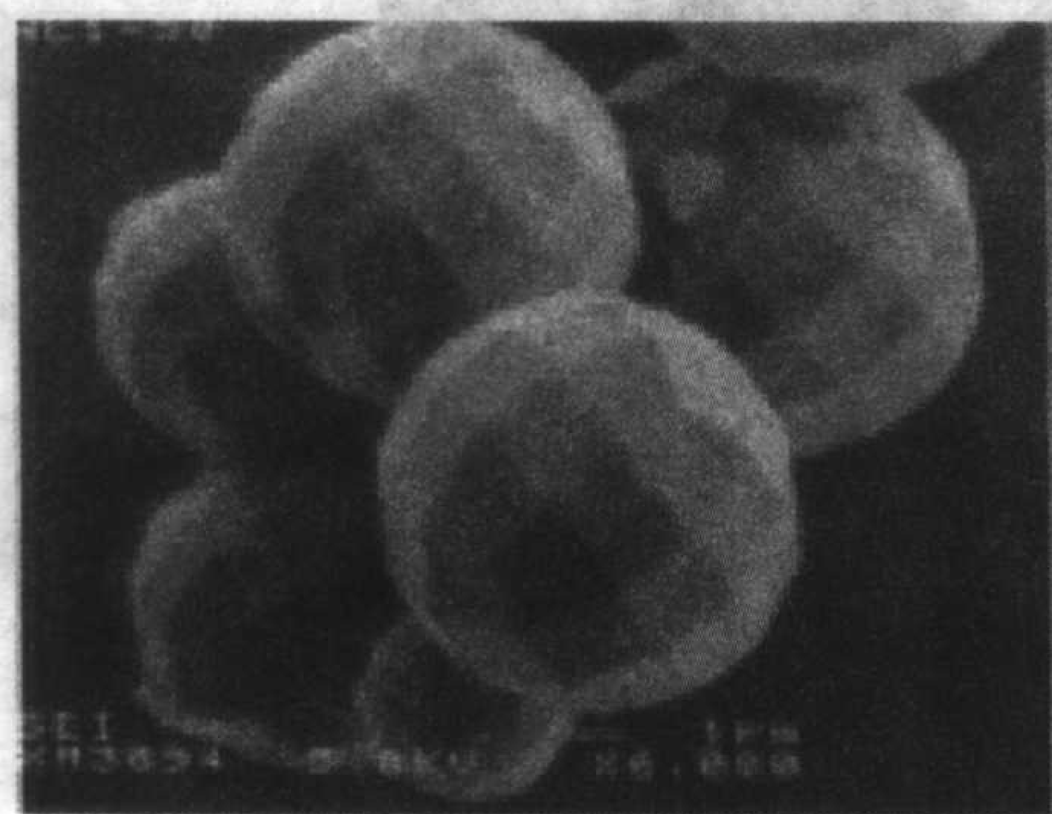
(c)

(d)

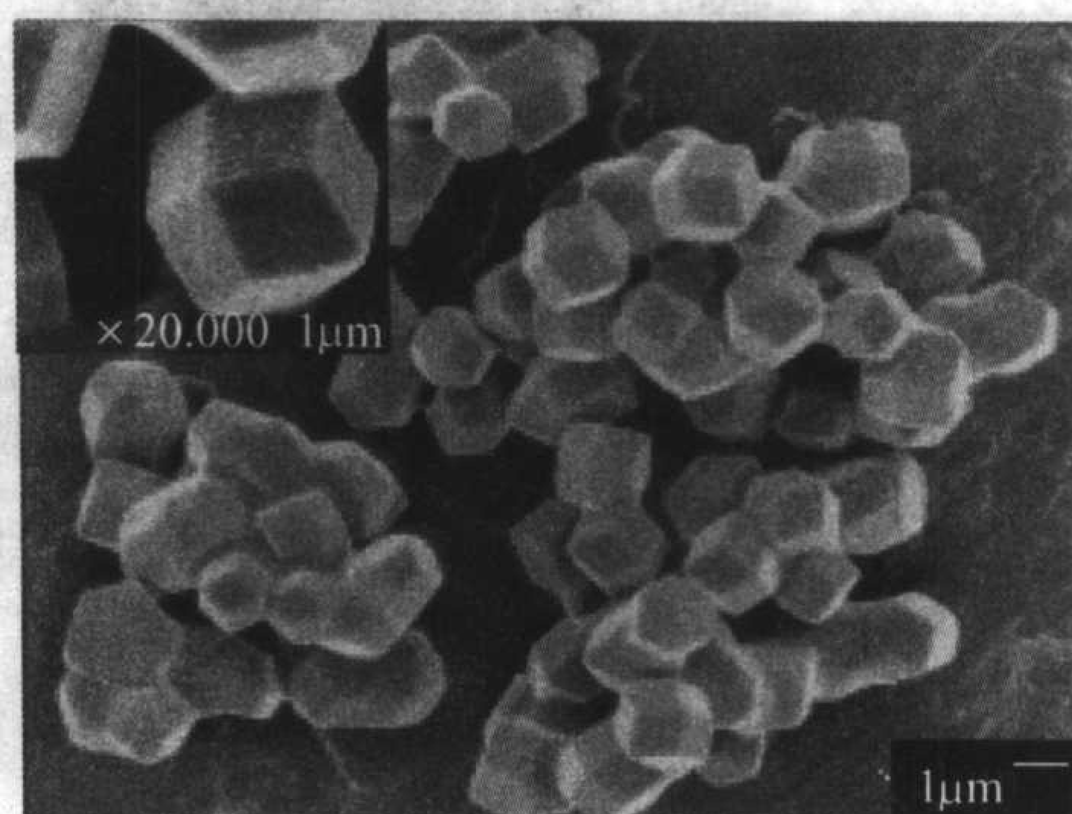
图 11.3-9　几种介孔空心球（a，b）及介孔球（c，d）的电镜照片

4.4 晶体或多面体介孔材料

Ryoo 等以 CTAB 为模板剂，硅酸钠为硅源，甲醇、乙醇或丁醇为添加剂，水热合成了高质量的 MCM-48，该材料具有类似“单晶”的立方截角十二面体的外貌。Guan 等以含有有机桥联基团的化合物 $(CH_3O)_3Si—CH_2—CH_2—Si(OCH_3)_3$ 为硅源，也合成出了“单晶”状、具有有机-无机复合墙壁的介孔材料。Che 等在低温下合成出一些空间群为 Pm3n 的多面体，该多面体高达 72 个面。Yu 等首次利用非离子嵌段高分子为模板剂，在酸性条件以及无机盐的作用下，合成出高产率（100%）、形貌规则（标准十二面体）、大小均一（1 μm 左右）、大孔径（7.4 nm）、纯立方相（Im3m）的纳米介孔氧化硅分子筛晶体。他们认为调控有机－有机以及有机－无机之间较强的相互作用、控制合适的相分离时间以及调控体系中适当的有机－无机配比是介孔单晶成功合成的关键。



(a) 72面体介孔晶体



(b) 标准12面体介孔晶体

图 11.3-10 几种典型的介孔氧化硅结晶体的电镜照片

4.5 单片介孔材料

近年来利用双亲性嵌段共聚物为模板剂来制备介孔氧化硅单片材料（monolith）的研究引起了极大的研究兴趣，这种透明的介观结构单片材料可能具有其独特的光学性质，容易实现器件化，易于掺杂改性，具有连续孔道结构以及比表面积大等优异特性，可望在单色器、光学器件、催化分离等方面获得重要应用。Goltner 等人在研究中认为利用双亲性嵌段共聚物为模板剂可以使制得的介孔氧化硅试样的弹性和延展性得到极大增强，他率先用超临界态萃取法使氧化硅凝胶脱除溶剂，得到了具有蠕虫状无序孔道结构的氧化硅介孔单片。后来 Zhao 等以 P123 为模板剂，利用浓度极高的盐溶液的相分离作用，成功合成了三维海绵状大孔和介孔复合的氧化硅单片，这种具有多级孔道结构的单片材料将能有效地提高催化与分离过程中的物质传递效率。最近，他的研究小组发明了以惰性介质液体石蜡作为形貌保护剂的快速挥发方法，制得了大尺寸、无开裂、具有高度有序介观的氧化硅单片材料，并且利用这一方法可以进行多种金属离子的掺杂改性，获得不同颜色的介孔氧化硅单片材料，如图 11.3-11 所示。

4.6 其他形貌

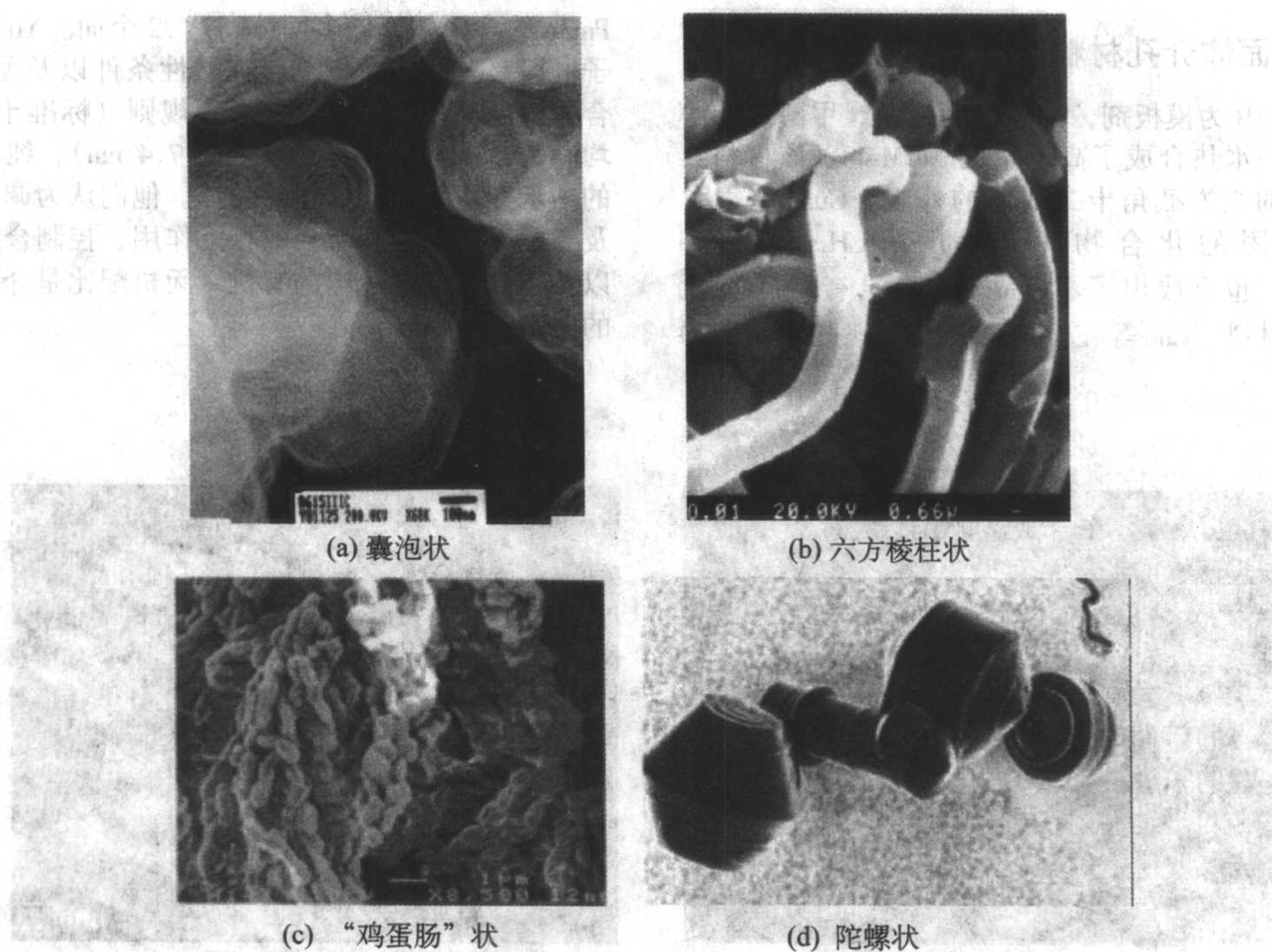
Pinnavaia 研究小组以中性的双头胺 $C_nH_{2n+1}NH(CH_2)_2NH_2$ 为模板剂合成了具有囊泡状超级结构的介孔分子筛。赵东元等则提出一种新的控制介孔材料颗粒外貌和形状的方法，即共溶法。他们以 *N*, *N*-二甲基甲酰胺（DMF）为共溶剂可得到高度有序、大孔径、“面包圈”状的介孔 SBA-15，通过控制所加共溶剂的量和极性大小等可以改变 SBA-15 的形貌，如以四氢呋喃为共溶剂可以合成“鸡蛋肠”状的 SBA-15。Shi 等人在强酸性条件下，以十六烷基三甲基溴化铵为模板剂，通过控制合适的自组装条件，快速合成了具有六方棱柱状的介孔氧化硅材料。

图 11.3-12 为几种特殊形貌的介孔氧化硅电镜照片。





图 11.3-11 采用惰性介质液体石蜡保护快速挥发法制备的有序透明嵌段共聚物－氧化硅单片介观结构复合物的普通光学照片



(a) 囊泡状　(b) 六方棱柱状　(c) "鸡蛋肠"状　(d) 陀螺状

图 11.3-12　几种特殊形貌的介孔氧化硅的电镜照片

5　介孔材料稳定性改善

介孔分子筛的墙体大都是非晶结构的，对介孔氧化硅的分子筛而言，其孔壁中还含有大量的 Si—OH，因而介孔分子筛的热及水热稳定性一般都不很好，例如采用通常方法制备的介孔 MCM-41 在沸水中放置 24 h 后便失去了其特征的有序介孔结构，这大大限制了介孔分子筛在石油化工催化等领域的推广应用。介孔分子筛要想投入实际应用，尤其是作为工业催化剂，必须能够耐受工业生产中的各种苛刻环境，要求介孔分子筛必须具有一定的热、水热及机械稳定性。

迄今为止，随着制备方式的多样化，我们可以得到不同种类、结构和组成的介孔分子筛。很难系统地讲哪种材料、哪种结构、哪种工艺路线合成的介孔分子筛的稳定性最好，而且不同研究者对稳定性考察的实验过程和标准也有所差别。Linssen 等研究了包括 MCM-41、MCM-48、KIT-1、HMS、FSM-16、PCH 和 SBA-15 等几种介孔分子筛的稳定性，发现，介孔分子筛的稳定性与分子筛的墙体厚度和合成分子筛所用的硅源有关。用无机硅源制备的介孔分子筛 MCM-41 和 KIT-1 的热稳定性至少可以达到 850℃，而用 TEOS 为硅源制备得到的 MCM-41 和 HMS 在 750℃煅烧后孔道就已经完全坍塌了；介孔分子筛 SBA-15 由于具有 3 倍于 MCM-41 的墙体厚度，所以它的稳定性要高得多；另外，立方相的孔道结构在稳定性方面是优于六方相的孔道结构介孔分子筛的。在机械稳定性方面，他们并没有发现明显的规律性，但是介孔分子筛的机械稳定性明显地次于沸石分子筛，一般在 444 MPa 下所有介孔结构就消失了，这主要是因为介孔分子筛的空隙率比较高，而且墙体没有稳定的结晶结构。

在石油加工工业中不可避免的存在水蒸气，作为催化活性组分的载体或者作为催化剂材料，介孔材料本身必须具备一定的水热稳定性，才能得以发挥其结构方面的优势并真正投入实用。为了突破制约介孔分子筛走向应用的这一瓶颈，近年来，人们对提高介孔分子筛的水热稳定性进行了大量研究，探索了各种合成工艺和后处理工艺来提高介孔分子筛的稳定性，积累了丰富的经验。需要说明的是，介孔分子筛的热稳定性和水热稳定性一般来说是相辅相成的。文献大量报道的也主要是侧重于介孔分子筛的水热稳定性的改善和提高，单纯研究介孔分子筛热稳定性的并不多。因此，这里我们主要介绍几种典型的改善介孔分子筛水热稳定性的途径，并将热稳定性改善的内容穿插其中。

5.1　无机盐或有机胺的加入

研究表明，一定量的无机盐的加入，可以引起表面活性剂胶束的某些变化和溶液中的离子环境的改变，从而在一定程度上提高硅酸根的缩聚程度，降低墙体中 Si—OH 的数量，由此可以有效地提高介孔材料水热稳定性。通常，人们常用 Q^4/Q^3 的大小来表征介孔分子筛墙体中硅酸根的缩聚程度。

Ryoo 等在合成介孔分子筛的过程中加入一定量的无机盐（EDTANa，$NaAlO_2$），合成得到无序介孔材料 KIT-1。水热稳定性实验表明，这种分子筛材料在沸水中放置 2 天后，其介孔结构仍保持很好，没有发生太大变化，而常规方法制备的 MCM-41 在经过相同处理过程后则完全失去了其介孔孔道结构。后来，他们通过适当地控制合成过程中盐浓度等因素合成了具有高水热稳定性的介孔 MCM-41 和 MCM-48 有序介孔分子筛材料。

Shi 小组也在这方面做了详细的研究，他们在介孔 MCM-41 的合成过程中加入 NaCl 和 NH_4Cl，发现无机盐的浓度变化会引起介孔材料结构的相转变。通过加入适量的无机盐，制得的介孔分子筛在 100℃沸水中处理 120 h 后仍能保持其原有的介孔孔道结构不变。Kim 等在合成介孔 MCM-48 的过程中直接加入 NaF 或用 NaF 后处理已合成的 MCM-48，可以增强介孔材料的水热稳定性。

在介孔材料的合成过程中，直接掺入适量不等价离子（如 Al^{3+}）到介孔材料的骨架中，也可以提高材料的水热稳定性。Mokaya 等研究了 Si/Al = 4 ~ 50 的硅铝介孔分子筛 MCM-48 在沸水和水蒸气中的稳定性。他们发现：当 Si/Al = 8 ~ 15 时，分子筛在沸水中最稳定；而在水蒸气中 Si/Al 越大分子筛越稳定。这主要是与 Al 原子在墙体中的存在有关。在沸水中，以 Si—OH 的水解为主，因此大量的 Al 的存在有利于 Si—O—Al 疏水键的形成，这对分子筛的稳定性有利；

在水蒸气中，脱铝过程占主导，骨架中 Al 的迅速减少反而会加速骨架的崩溃，对分子筛的稳定不利。因此，他们认为，只有分布在介孔分子筛墙体表面上的而不是深入墙体骨架内部的 Al，才能同时提高介孔分子筛在沸水中和在水蒸气中的稳定性。

在介孔分子筛的合成过程中，有机胺分子的加入，同样也可以提高介孔分子筛的水热稳定性。Cheng 等在介孔分子筛的合成过程中加入了 TMA^+、TEA^+ 和 TPA^+ 等阳离子后，所制得的介孔 MCM-41 具有很高的水热稳定性，可以达到在沸水中 4 d 以上。利用 ^{29}Si-NMR 谱研究发现，这样合成的介孔分子筛表面的 Si—OH 键在加入有机胺阳离子后明显地减少了，从而使其水热稳定性得到了较大的改善。Kawi 等在后来的研究结果中也认为，在合成 MCM-41 的过程中加入 TEA^+ 也有利于 Si—O—Si 的形成，有助于提高材料的水热稳定性。

5.2 后处理工艺

实验表明：适当的后处理工艺过程可以很好地提高介孔分子筛的稳定性。总的来说，有以下几种有效的途径：①二次水热后处理工艺，两步结晶延长晶化时间，提高缩聚程度和短程有序度，合成厚壁稳定的介孔材料等；②孔壁表面引入分散性好的具有高水热稳定性的保护层；③部分或全部的表面改性提高介孔分子筛材料的表面疏水性。

(1) 水热后处理工艺

水热后处理是扩展介孔材料孔道，使墙体变厚，进而提高介孔材料稳定性的一种便捷方式。例如 Mokaya 等人以合成的纯 SiO_2 介孔 MCM-41 粉体为硅源，按合成 MCM-41 时的溶胶比例配制新的反应体系，并将其进行 150℃水热处理 96 ~ 168 h，来实现 MCM-41 介孔材料墙体的重构。由于重构后的 MCM-41 不仅长程依然有序，而且墙体的厚度和 Si—OH 的缩聚程度都提高了，因而使材料的水热稳定性得到了很大的改善，不仅在沸水中处理 150 h，其结构仍能保持很好，而且在 900℃的水蒸气饱和 N_2 气氛（室温）处理 24 h 后仍然能够保持稳定结构。他们指出随重构时水热处理时间的延长，介孔材料的热及水热稳定性也会随之提高（Q^4/Q^3 的比值可提高到 3.4 ~ 4.5）。

最近他们又发现将合成的介孔 MCM-48 在煅烧之前用 150℃的水热后处理，可以使墙体增厚，增加骨架的缩聚程度，从而可以有效地改善其水热稳定性。

(2) 高稳定性的“保护层”的引入

为了提高介孔材料的水热稳定性，有研究表明在介孔分子筛合成之初，通过一定的后处理工艺，在介孔分子筛的墙体表面生长分散性好的具有高水热稳定性的“保护层”，可以使介孔分子筛原来的骨架免受“侵蚀”。例如 Duan 等人将煅烧后的介孔 MCM-41 浸入到 $ZrOCl_2$ 的水溶液中，在 MCM-41 的孔壁表面均匀地分散了一层 ZrO_2“涂层”，明显改善了材料的热和水热稳定性。实验表明，800℃煅烧后 ZrO_2-MCM-41 的骨架的收缩率显著降低，120℃密闭容器中 2 h 水热处理，材料的有序结构保持完好。

Mokaya 等将介孔分子筛 MCM-41 与铝的化合物混合后，在 80℃搅拌 2 h，制备了一种硅铝介孔分子筛，这种分子筛具有“超稳定”的特点，在沸水中回流处理 150 h，比表面和孔容都没有发生明显的变化。

Nishiyama 等人将已合成的未煅烧的介孔材料用 TEOS 进行气相填充（vapor infiltration），可以由此来提高墙体的致密度，使材料在煅烧过程中几乎不收缩，增强了材料的热稳定性。

(3) 后处理增强介孔分子筛表面的疏水性

介孔材料水热稳定性较低的原因之一是因为孔壁是无定形的，存在着大量的表面羟基，羟基越多，亲水性越好，墙体骨架越容易遭受水的侵蚀，水热稳定性就越差。为此人们想到了将具反应活性的 Si—OH 惰性化的方法来提高介孔材料的水热稳定性。例如 Tatsumi 等人通过三甲基氯硅烷与 MCM-48 分子筛的 Si—OH 进行反应，消除了介孔 MCM-48 分子筛中的部分 Si—OH，增强了分子筛孔道表面的疏水性，显著提高了分子筛的水热稳定性。硅烷化改性之后的 MCM-48 暴露在水蒸气中（置于饱和 NH_4Cl 水溶液之上）90 天，有序介孔结构仍能基本保持不变。

5.3 提高墙体厚度

与微孔沸石相比，有序介孔材料克服了沸石的孔径限制，能够使较大分子很容易通过孔道扩散。这样，介孔材料有望在流体催化裂化（FCC）过程和浓缩相化工转化中得到应用。但是，其酸和热稳定性低于许多催化应用的要求。介孔材料的结构不稳定性很大一部分是由于其墙体的厚度和不完全交联造成的。因此，通过增加介孔分子筛墙体厚度来增强其骨架的牢固程度，也是提高介孔材料的水热稳定性的有效方法。

1998 年，Stucky 小组使用三嵌段共聚物（PEO-PPO-PEO）为模板剂成功地合成了厚墙的具有二维六方孔道结构的 SBA-15，其墙厚达 3 ~ 7 nm，孔径达 7 ~ 12 nm，相对于 MCM-41 来说，其水热稳定性也有明显提高，在沸水中处理 24 h，结构基本不破坏。Pinnavaia 等则利用双头胺为表面活性剂，依靠 H—键而非静电作用成功地合成出泡状具有多级结构的稳定的 MSU-G。1 000℃焙烧 4 h，孔容和比表面积分别是焙烧前的 75% 和 90%，热稳定性比 MCM-41 和 SBA-15 都有很大提高，一方面是由于其骨架墙有所增厚（2.5 nm），另一方面是其骨架中 SiO_4 的 Q^4/Q^3 比高达 6.2，通常直接合成的介孔材料的 Q^4/Q^3 低于 2.0，即使焙烧后也只有 3.0。

Makaya 用水合 $AlCl_3$ 在合成的纯 SiO_2 介孔 MCM-41 材料的墙体上移植 Al，使介孔 MCM-41 材料的墙体增厚，来提高 MCM-41 的水热稳定性。他们发现 800℃和 900℃下水蒸气室温饱和的 N_2 气氛处理 4 h，MCM-41 的水热稳定性表现良好。

5.4 提高晶化度

与晶态的微孔沸石相比，介孔硅铝酸盐较差的水热稳定性和酸性是由于其非晶态的骨架墙引起的，因此，也有很多工作是为了使其无机墙体晶态化，期望合成像微孔沸石那样具有较高水热稳定性的介孔分子筛。其中一大突破就是利用沸石晶种的纳米团簇作为骨架的前驱物来制备介孔材料，这种沸石的前驱物包含沸石成核的次级结构单元，能使无机墙体部分晶化，从而有效提高介孔硅铝酸盐的酸性和水热稳定性。最早有关这方面的报道是 Pinnavaia 等利用 FAU 沸石晶种来制备水蒸气稳定的类似 MCM-41 的六方相材料 MSU-S，结果发现，MSU-S 的墙体内含有 FAU 沸石的次级结构单元，这样 MSU-S 不但能保持介孔材料的典型特征，而且酸强度和水热稳定性都得到了提高。随后不久，他们和 Zhang 等又利用高硅的 MFI 和 Beta 沸石晶种制得了酸强度和水热稳定性俱佳的类 MCM-41 的硅铝酸盐介孔材料。最近，他们又利用相同的方法制得了大孔的类 SBA-15 和 MCF 高稳定性介孔材料。值得注意的是，这些材料不同于前面述及的微孔/介孔混合材料，它们性能的改善是由于在介孔的无机骨架中引入了沸石的次级结构单元，而非微孔沸石的晶粒。1997 年 Bekkum 等人曾使用微孔沸石的结构导向剂处理 Al-MCM-41 和 Al-HMS，得到 PNA-1 和 PNA-2，实验结果发现其对甲苯的催化裂解活性有很大提高。IR 表征表明 Al-MCM-41 和 Al-HMS 的部分无机墙体转变成了 ZSM-5 相，得到的是微孔与介孔的混合相。他们同时指出若使 Al-MCM-41 的无机骨架墙完全转变成晶态沸石相且依然保持有序的六方结构一般是不可

能的，因为 ZSM-5 沸石晶胞大小为 2.5 nm，很显然，一旦有沸石相形成，则沸石就会从介孔墙体内分离出来。Kaliaguine 曾研究了厚墙的 MCF 能否转化成晶态沸石骨架的可能性。结果发现，在经水热处理后，有晶化度达 42% 的 ZSM-5 形成，材料中既有微孔结构又有介孔结构存在，高倍透射电镜观察发现微孔沸石晶粒镶嵌在介孔颗粒中，大小有 5 nm，依然是介孔与微孔的混合相。吡啶吸附结果表明其酸强度比处理前提高很多。肖等人利用 TEA^+ 与硅铝凝胶相互作用用先制备出 β-沸石导向剂（具有 β-沸石基本结构单元的澄清溶液），然后通过导向剂与 CTAB 相互作用自组装形成具六方介孔排列的分子筛材料 MAS-5。经焙烧后，无论是沸水中煮沸 300 h 还是 600℃通水汽 6 h 或 800℃通水汽 2 h，材料的有序介孔孔道仍保持良好，表明 MAS-5 介孔材料有着十分优异的高温水热稳定性。施等人以微孔沸石前驱物为无机物种，成功地合成了高水热稳定性的立方相介孔分子筛材料，墙体中含有微孔沸石结构单元，并且没有沸石晶粒析出，这种材料在沸水中水热处理 120 h，依然保持很高的有序性和很大的比表面积（> 750 m^2/g）。

6　介孔主客体材料的合成

介孔氧化硅材料由于孔径超过了沸石分子筛材料，而且在相当范围内可以进行调节，而且在结构上具有一系列的新颖性，使得它们在分离、催化、纳米组装等方面具有极大的潜在应用价值。但是，由于纯的氧化硅材料缺少化学反应活性，这些内在的缺点大大限制了它的实际应用范围，为了提高介孔材料的反应活性就需要对介孔材料进行化学改性处理。

介孔材料的骨架为非晶态 SiO_2，因此，介孔材料的表面化学性质与非晶态的硅胶比较接近，表面存在相当数量的硅醇键（Si—OH）。研究表明，FT-IR 吸收谱中，在 3 740 cm^{-1} 附近有自由的硅醇键的共振吸收，3 220 cm^{-1} 附近有非常宽化的水合硅醇键的强吸收存在。随着脱气温度的升高，后者的强度越来越低，而前者的强度越来越强，这说明部分水合硅醇键在高温下脱水而转化为自由硅醇键。但是在经过三甲基氯硅烷处理的 MCM-41 材料的 FT-IR 吸收光谱中，自由硅醇键的吸收几乎消失，而在 3 700 cm^{-1} 处显示出一弱的吸收，该处吸收被认为起源于双羟基硅醇键［Si—$(OH)_2$］中的一个未被硅烷化的硅醇键。而在 3 430 cm^{-1} 附近非常宽化的吸收仍然起源于水合硅醇键。所以介孔氧化硅材料的表面应含有三种硅醇键，即自由硅醇键、双羟基硅醇键和缔合硅醇键，其中前两者具有高的化学反应活性，尽管由于空间位阻效应的原因，双羟基硅醇键中只有一个硅醇键能够参加化学反应，而水合硅醇键则没有化学活性，不能发生化学反应。^{29}Si CP/MAS NMR 实验也证明了上述观点。有关示意图见图 11.3-13，相关数据列于表 11.3-2 中。

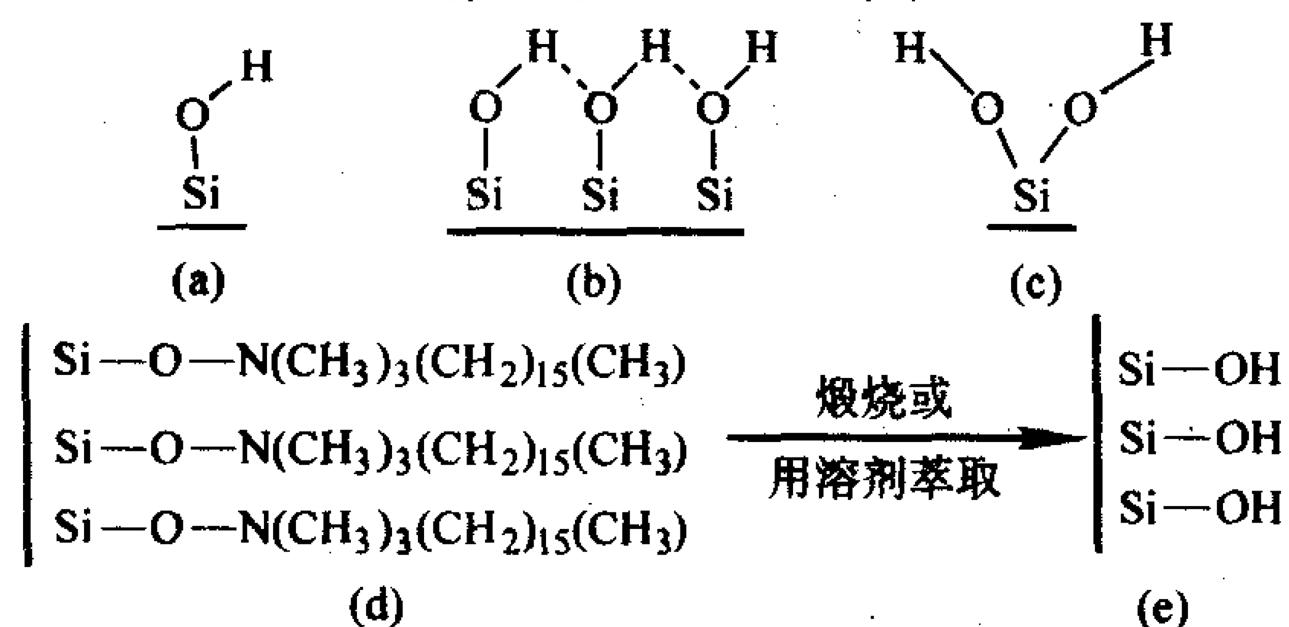
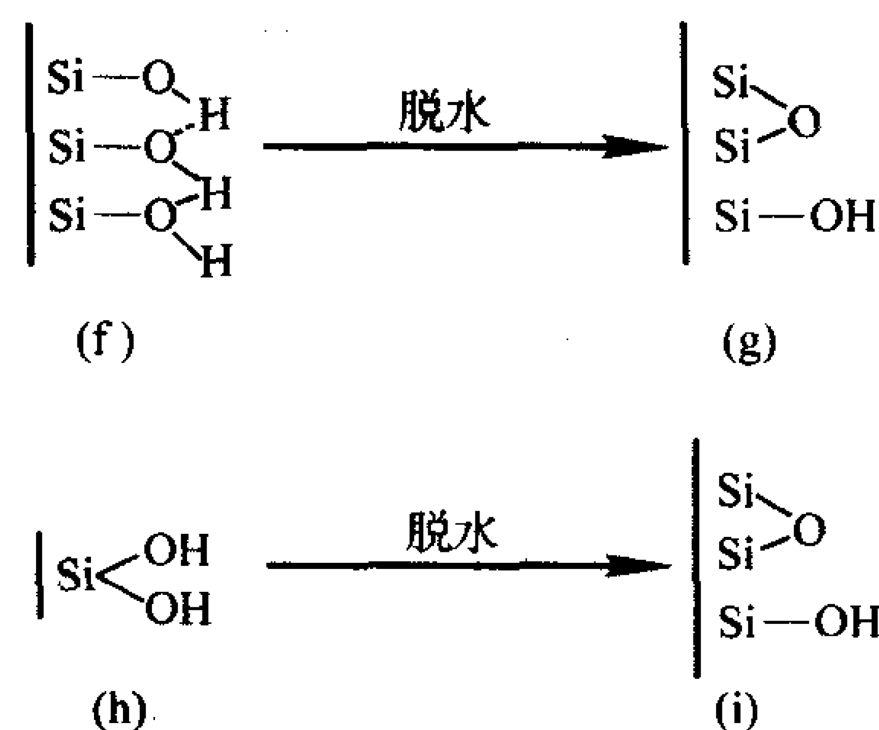


图 11.3-13　介孔材料表面的硅醇键示意图

(a) 自由羟基；(b) 缔合羟基；(c) 双羟基硅醇键；(d) MCM-41 材料的内表面；(e) 表面硅醇键（包括自由和缔合羟基）；(f) 缔合羟基；(g) 1 个自由羟基的形成；(h) 两个邻近的双羟基硅醇键；(i) 一个自由羟基的形成



续图 11.3-13

表 11.3-2　介孔材料表面硅醇键的红外及核磁共振参数

硅醇键类型	自由羟基硅醇键	缔合羟基硅醇键	双羟基硅醇键
IR 吸收/cm^{-1}	3 738	3 200 ~ 3 600	3 738
NMR	- 101	- 101	- 92

由上可知，介孔氧化硅材料表面具有丰富的硅醇键，这使得介孔材料表面易于进行化学改性，因此介孔材料的组装化学要比沸石分子筛丰富得多。通过改性可以使介孔材料具有人们所期望的性质，例如利用疏水性的物质进行改性，能够提高介孔氧化硅材料的水热稳定性，改变材料对气体的吸附性能；利用具有催化性能的物质进行改性，能够催化特定的化学反应，开发介孔材料在催化领域中的应用；利用具有特定官能团进行改性，组装纳米团簇则能够实现特殊的光、电、磁效应；因此利用这种方法，人们可以将介孔材料设计为微反应器，实现纳米材料在介孔材料孔道中的合成。

由于介孔材料组装化学的分类比较复杂，按照组装方法的不同，对介孔材料的组装化学进行分类可归纳为离子交换、共价键移植和有机硅偶联剂法三种主要方法。

6.1　离子交换法

离子交换法是沸石类分子筛改性最为常用的方法，利用要改性的金属离子与 Na^+、NH_4^+ 等离子发生置换反应，可以在沸石分子筛孔道中组装不同的金属离子。但是由于纯硅基介孔材料骨架全部由氧化硅构成，没有产生离子交换的部位，因此一般要先经过不同价态离子掺杂后形成的介孔材料才具有离子交换性能，其中三价的铝是最为常用的掺杂离子。Ni^{2+}、Cu^{2+}、Y^{3+}、Ca^{2+}、Na^+、K^+ 等金属离子作为有效的催化活性中心都成功地利用离子交换工艺进入 Al-MCM-41D 的骨架或孔道中。另外，某些金属阳离子也可以与孔道中未被除去的阳离子表面活性剂发生离子交换，例如 Yonemitsu 等人就利用这种方法成功地将 Mn^{2+} 组装到介孔孔道中，并通过后续热处理获得含锰氧化物的介孔材料；Bonneviot 等利用钴的乙二胺配合物直接与保留表面活性剂的介孔母体材料进行离子交换，少量钴离子也能够进入介孔材料的孔道中。

6.2　共价键移植法

许多化合物，如金属氯化物、金属醇盐、有机金属化合物及金属的配合物等都能够同介孔氧化硅材料表面的硅醇键（Si—OH）进行缩合、置换等反应。这种通过形成 Si—O—M 共价键而将金属离子固定在介孔材料的骨架上的方法称为共价键移植法。通过这种方法，不仅可以使介孔材料产生相应的功能，而且由于消除了表面硅醇键，使得介孔材料的水热稳定性也得到有效改善。

Thomas 等将二氯化二茂钛（$TiCp_2Cl_2$）和介孔氧化硅材料在氯仿中回流，通过氯与表面硅醇键的反应，失去氯而形成钛－氧键，从而将茂基钛固定到介孔材料的骨架上，其合成示意图见图 11.3-14。该复合物经过高温煅烧将失去有机成分，转化为钛的氧化物。原位 EXAFS 研究表明材料表面存在四配位的 Ti，成为继含 Ti 的 TS-1、TS-2、ZSM-12、ZSM-48 等之后的又一类重要的氧化性催化材料。例如，在环己烷的选择性氧化和蒎烯的立体选择性氧化反应中，都显示出很高的催化活性。

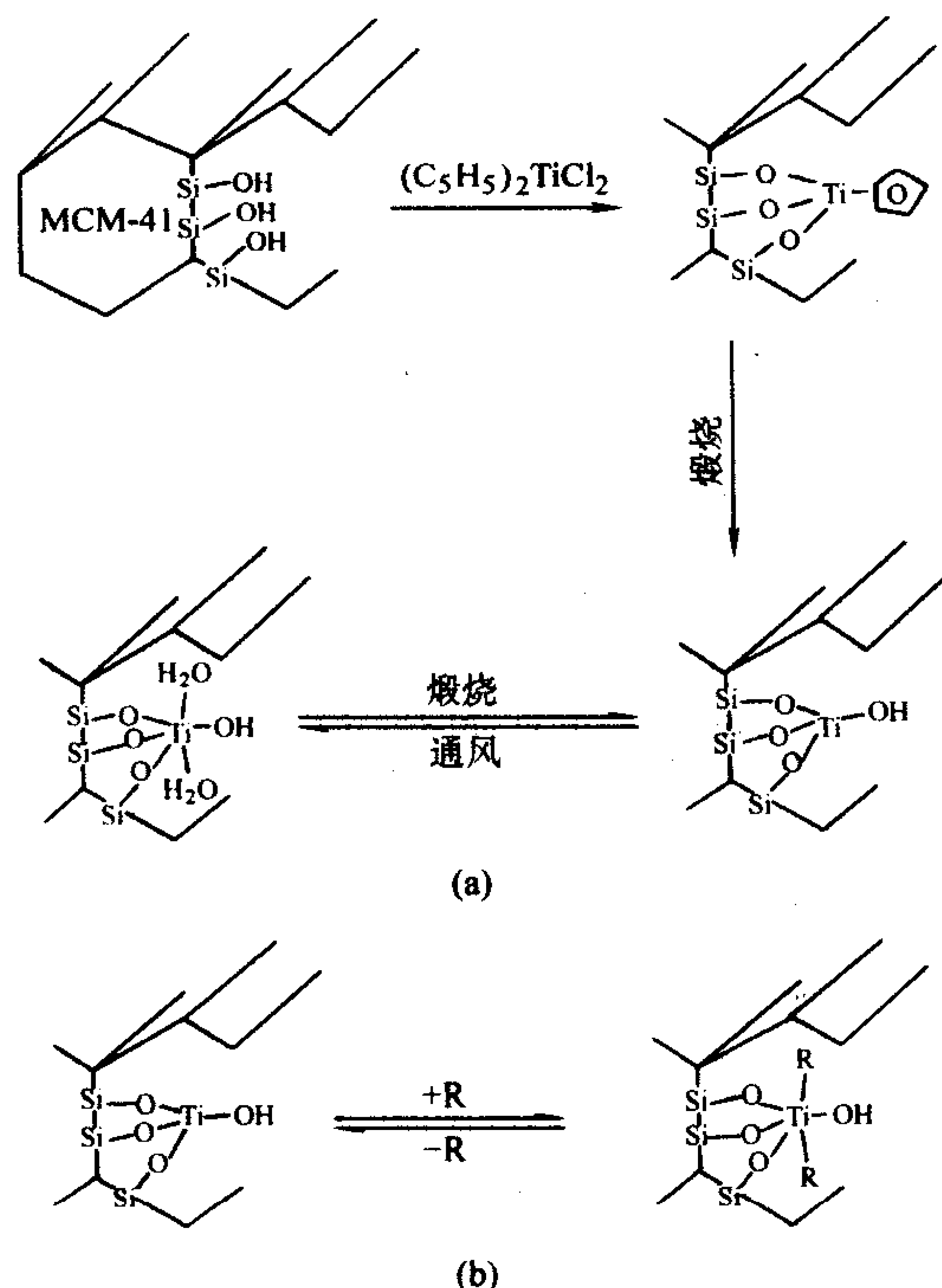


图 11.3-14 $TiCp_2Cl_2$ 在介孔材料中的液相移植过程示意图

随后他们还报道了利用共价键移植反应将钴的配合物［Co_3（μ_3-O）（OAc)$_5$（μ_2-OH）（Py)$_3$］PF 铆钉到介孔材料的骨架上。原位 EXAFS 研究表明，反应是通过配合物中的—OH 基团与介孔材料表面硅醇键 Si—OH 的缩合反应进行的。如果预先用（CH_3)$_2SiCl_2$ 处理介孔材料，则能够提高这种催化剂的活性。

利用金属有机化合物中金属-碳键的化学活性，也能够进行介孔材料的液相移植反应，从而达到异质组装的目的。例如 Bein 等将双金属配合物（CH_3)$_3$SnMo（CO)$_3$Cp 引入到介孔材料的孔道中，通过 Sn—CH_3 键与硅醇键 Si—OH 键的交换作用，生成 CH_4 和 Si—O—Sn 键而将配合物铆钉到介孔材料的骨架上。EXAFS 研究表明，经过还原气氛下的高温处理，该配合物将转变为二元金属团簇。

此外还可以利用还原剂首先对介孔材料内表面进行还原处理，得到具有 Si—H 键结构的还原性内表面，再与许多金属化合物（MX）直接在内表面发生原位还原反应，从而将金属团簇直接铆钉在介孔孔道中。例如施等人利用疏水性的非反应活性基团 Si—CH_3 对材料外表面进行钝化预处理后，利用醇/酸溶液萃取除去表面活性剂，再将孔道内表面硅羟基通过 Si—Cl 键再还原处理为 Si—H 键，这样当 H_2PtCl_6 被引入时，孔道内壁的 Si—H 键将 Pt^{4+} 原位还原为单质 Pt 的纳米团簇或纳米线。这种方法无需后期的热处理或气氛还原过程，避免了热处理造成的前驱物的向外扩散和纳米颗粒的聚集长大。

6.3 有机硅偶联剂法

有机硅烷偶联剂（silane coupling agent）系指同时具有含碳官能团和可水解基团的一类双亲结构的物质，通式为 $YRSiX_3$，Y 代表—NH、—SH 等官能团，X 为—Cl、—OMe 或—OEt 基团，R 代表烷基链。其中 SiX 水解后生成硅醇键 Si—OH，可与无机物表面基团反应，形成牢固的化学键；而 YR 官能团则有较强的有机亲合性，可以与树脂、橡胶等有机材料生成化学键。少量偶联剂的使用即可达到改善材料性能的目的，把有机/无机两个界面紧密结合起来，因此硅烷偶联剂是一种广泛使用的改性材料。在介孔材料的发展过程中，有机硅烷偶联剂在表面化学改性尤其是在介孔材料的组装化学方面占有非常重要的地位。根据硅烷偶联剂加入的方式，可以分为共沉淀法和后移植法。

共沉淀法是在合成介孔材料的溶胶中直接加入取代部分硅源，当除去表面活性剂后，硅烷偶联剂直接镶嵌在孔壁上。由于硅烷偶联剂不易与其他的四面体硅进行交联聚合，因此利用这种方法引入的偶联剂的量不宜过多（一般不超过 20%），否则将引起介孔结构的破坏。

后移植法是指将煅烧过的介孔材料与硅烷偶联剂在惰性有机溶剂中（如苯、甲苯、环已烷等）回流反应，利用介孔表面的 Si—OH 键与硅烷偶联剂 SiX 基团水解、缩合反应从而将硅烷偶联剂引入介孔孔道中得到表面功能化的介孔材料。引入的硅烷偶联剂可以利用其所具有的活性官能团进一步进行一系列的改性，如络合、氧化、还原等以引入所需的无机组分、有机官能团等。这种方法是对预先制备的介孔材料进行修饰，介孔材料能保持最初的高度有序结构，并且许多不能利用共沉淀法来制备的某些特殊性质的官能团也可以利用后移植法进行材料的表面改性。以含巯基的硅烷偶联剂为例，介孔氧化硅材料的表面化学改性的原理如图 11.3-15 所示。这种带巯基的硅烷偶联剂和重金属离子具有很强的亲合性，利用巯基硅烷偶联剂进行化学修饰的介孔材料，被认为是一种具有重要应用价值的潜在环境材料。Liu 等研究表明，利用巯丙基有机硅烷进行功能化改性后的介孔材料对废水中的重金属离子如 Hg^{2+} 具有很强的吸附能力，其吸附容量可以达到 600 mgHg/g，可以用于废水处理中的重金属吸附剂。此外，利用巯基对 Cd、Pb 等过渡金属的络合作用，还可以在介孔材料的孔道中合成出 CdS、PbS 的纳米线。

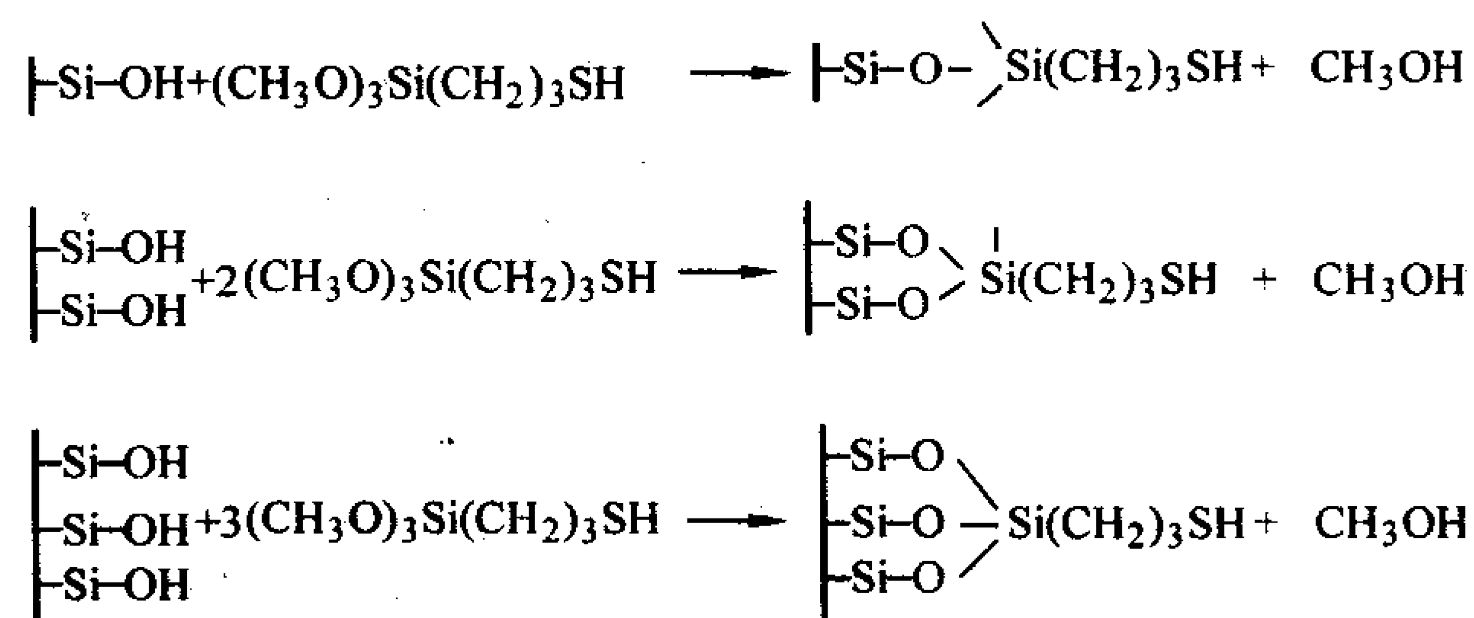


图 11.3-15 硅烷偶联剂改性介孔材料示意图

最早采用有机硅偶联剂后移植法进行介孔材料表面功能化研究的是 Sutra 和 Brunel，他们首先将 3-氯丙基三甲氧基硅烷［（CH_3O)$_3SiCH_2CH_2CH_2Cl$］和 MCM-41 粉料在甲苯中回流处理后，偶联剂将被铆钉到介孔材料的骨架上，然后利用 Cl 的反应活性，与一种 Schiff 碱反应而将后者固定在有机链上，该 Schiff 碱与 Mn^{2+} 形成配位化合物，而将后者牢固地吸附住，经过氧化后，Mn^{2+} 将转变为 Mn^{3+}，成为一种氧化性催化剂。有关反应的过程示意图见图 11.3-16。

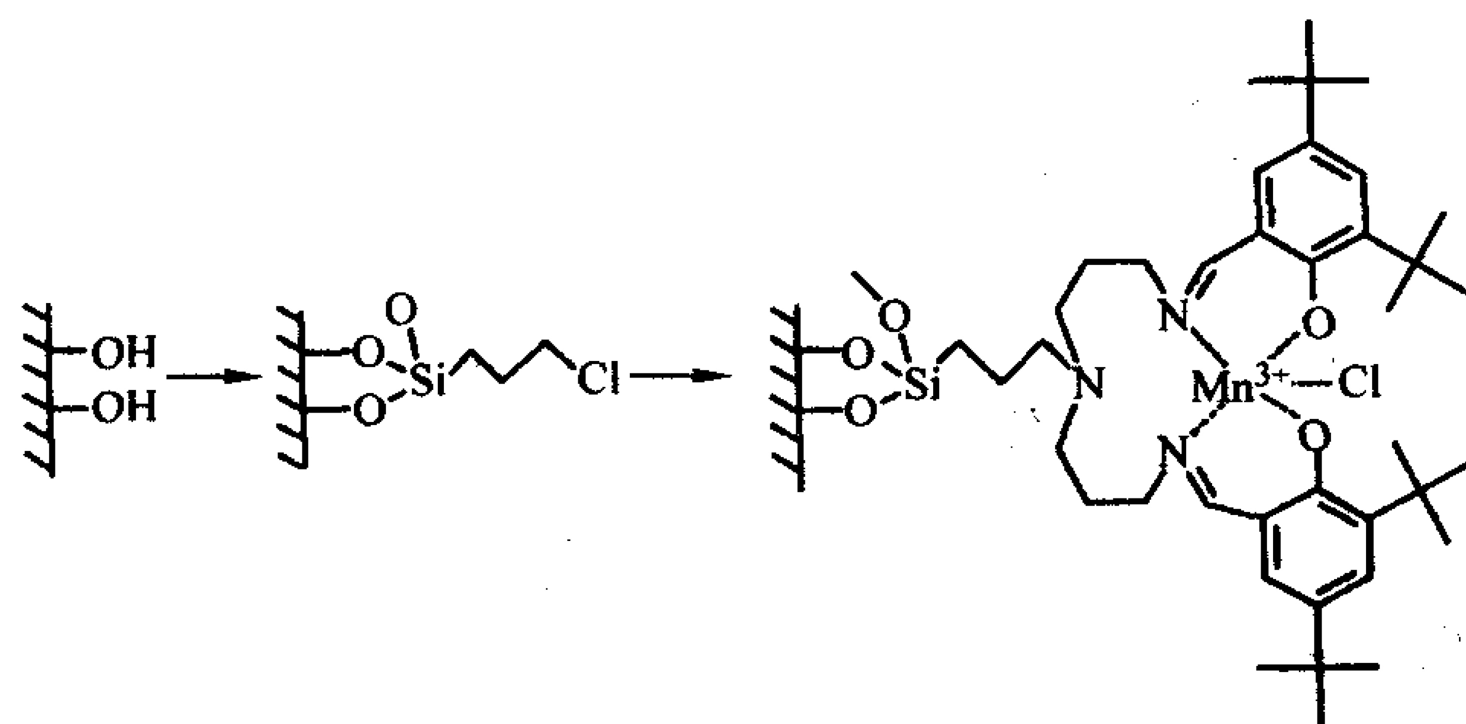


图 11.3-16 Mn-Schiff 碱-MCM-41 的形成示意图

6.4 几种典型介孔主客体材料

纳米材料的性能具有强烈的尺寸和形貌依赖性，因此有效地控制纳米材料的尺寸和形貌是实现器件微型化和最终实现材料“剪裁”的必要条件。近几年来，对纳米团簇和纳米微粒的制备、性质和应用研究更加活跃，获得了一系列有意义的研究成果，特别是对由纳米微粒构成的准一维、准二维和三维纳米结构材料的研究取得了巨大进展。目前，纳米材料很多是利用分子束外延（MBE）、化学气相沉积（CVD）、溶剂热等方法制备的，在这些工艺过程中经常需要采用高毒性的金属有机化合物为前驱物，或者需要特殊的设备或复杂的制备工艺，而且形貌和尺寸不易控制。而模板法作为纳米材料的一种新型的合成方法能够较好地实现对纳米材料尺寸和形貌的有效控制。近年来，纳米材料的模板合成成为一个日益活跃的研究课题。模板合成法一般来讲是通过用电化学、化学或气相沉积等工艺在已具备有一定形貌、结构或周期性的模板材料中组装具有一定功能性的纳米前驱物，并进行热分解或气氛还原来制备。孔径大小介于 2~50 nm 的介孔材料由于其具有高度有序的孔结构、大小可调的孔径、单一的孔径分布、表面易于进行化学改性等一系列优点，成为一种制备低维纳米材料和纳米超微结构的新型模板材料。利用介孔材料为模板将会实现对纳米材料尺寸、形貌和介观结构的有效控制，在低维纳米材料以及具有超晶格纳米材料的制备中具有独特的优势。

6.4.1 半导体团簇/介孔主客体材料

纳米半导体材料是纳米材料的一个重要组成部分，它与电子学、光电子学、通信技术以及计算机技术等密切相关。特别是随着大规模集成技术的不断发展，功能化器件小型化对材料尺寸的要求越来越严格，半导体材料尤其是低维半导体材料的制备备受重视，已经成为目前国际上的一个前沿热点领域，特别是以介孔材料作为模板的制备方法在近年来得到了迅猛的发展。

早在 1995 年，Abe 等人利用溶液浸渍法在介孔材料中组装了 Fe_2O_3，他们将介孔氧化硅材料沉浸在 Fe $(NO_3)_3$ 稀溶液中，真空蒸发干燥后，在空气中进行热处理，则 Fe $(NO_3)_3$ 分解为 Fe_2O_3，其能隙达 4.1 eV，远远超过块状氧化铁的能隙（2.1 eV），显示出非常明显的尺寸量子效应。Hirai 等利用表面改性了的介孔材料作为母体，再浸泡在 CdS 的胶体溶液中，成功地在介孔材料中组装了 CdS 纳米团簇材料。但是，溶液浸渍方法组装纳米团簇材料，在外表面非常容易产生大的颗粒，半导体在介孔材料中的含量很少，而且重复性不好，同时受反应条件的制约，生成的纳米团簇容易在介孔材料的孔道开口处聚集，影响反应物在孔道内的进一步输运，导致半导体在介孔材料中的含量极少，因此应用范围受到严重限制。

后来，G.D.Stucky 等人利用介孔材料的强吸附作用，将气相 Ge_2H_6 吸附到介孔材料的孔道中，经过真空热处理，Ge_2H_6 与介孔材料表面的硅醇键作用而固定到骨架上，同时，锗烷聚合生成半导体锗量子线。G.A.Ozin 等利用 CVD 方法，将硅乙烷 Si_2H_6 气流通过介孔材料，硅乙烷在室温下即可与表面硅醇键相互作用，在 300℃时反应处于最佳状态，大约有一半的硅醇键可以与硅乙烷相结合。被介孔材料表面硅醇键捕获的硅乙烷主要生成—O_3SiH 和—O_2SiH_2 等基团，它们将充当晶核与硅乙烷结合而促使后者分解形成单质硅的微团簇，这些单质微团簇将继续引导硅乙烷的结合与分解，从而在介孔材料的孔道中形成单质硅的纳米量子点或量子线，它们最大直径与介孔材料孔径相当。吸收光谱实验表明，随着硅乙烷在介孔材料中沉积量的增多，光谱吸收的变化从浅黄色经橙色、红棕色、棕色最后直到棕黑色，这是半导体材料特有的尺寸量子效应的表现，证明了随着单质硅在介孔材料中含量的增多，粒子直径逐渐增大的实验事实，在半导体材料在介孔材料中的组装方面，是一个重要的进展。

氧化钛作为一种重要的宽禁带半导体材料和其具有的良好光催化活性，一直引起研究者极大的研究兴趣。Stein 等人利用液相后移植反应成功地在介孔材料中合成了 TiO_2。他们将介孔材料的母体（保留表面活性剂）与 $TiCl_4$ 的己烷溶液混合，在氮气气氛下处理一定时间，高温煅烧除掉表面活性剂的同时，氯化钛将转变为氧化钛。研究表明这种材料对若丹明－6G 的光漂泊具有良好的催化活性。

施等人首先利用乙二胺基硅烷偶联剂对 MCM-41 材料进行改性处理，经过络合作用吸附 Cd^{2+}、Zn^{2+} 等元素，再硫化处理后，成功地在介孔孔道中合成了 CdS、ZnS、ZnO 等半导体团簇材料。研究表明组装在孔道中的纳米团簇由于量子尺寸效应表现出明显的吸收边蓝移和发光增强现象。

近年来，随着 SBA-15 等具有更大孔道尺寸的介孔材料的合成，介孔材料作为“微反应器”的应用得到进一步的发展。Zhao 等人利用表面巯基修饰的 SBA-15 为模板通过原位吸附法成功地在 SBA-15 孔道中合成出了 CdS、PbS 的纳米粒子及纳米线；后来他们又以 SBA-15 为模板，利用单一前驱物源 [$Cd_{10}S_{16}C_{32}H_{80}N_4O_{28}$] 分解成功合成出具有六方结构、晶化墙壁的介孔 CdS 纳米线阵列，如图 11.3-17 所示。

6.4.2 金属团簇/介孔主客体材料

除了半导体团簇，目前金属纳米颗粒，尤其是贵金属纳米团簇和纳米颗粒，在介孔材料中的组装研究也十分引人注目。例如 Yang 等人将 $AgNO_3$ 利用直接浸渍法加后续热分解工艺在介孔材料 SBA-15 的孔道中制得了直径为 5~6 nm 的 Ag 的纳米线。Lee 等采用化学气相渗透法（CVI）在介孔材料的孔道中引入 Pd 的有机金属前驱物，经热分解得到了 Pd 的多孔超晶格纳米球和纳米结构。但是这种合成工艺，为了得到比较高的金属负载量，需要进行多次浸渍或长时间进行气相处理。另外，由于在后期的热处理或气氛还原的过程中，前驱物容易向孔道外进行扩散，从而导致金属颗粒在孔道外表面的聚集和长大。为了避免这样的现象发生，Chao 等以介孔 MCM-41 和 MCM-48 为模板采用一种阳离子交换的方法合成了由 Pt、Au 和 Pt/Au 合金的纳米微粒较紧密堆积形成的纳米结构。Shi 等人采用一种原位还原技术在介孔材料中组装贵金属纳米团簇的新方法，无需后期的热处理或气氛还原过程，避免了热处理造成的前驱物的向外扩散和纳米颗粒的聚集长大，如图 11.3-18a 所示；后来他们在此基础上采用新的一步原位还原法，制得了孔道内壁均匀负载纳米 Pd 胶粒层的复合介孔催化材料，研究表明这种材料对催化 HECK 反应具有很高的催化活性；他们的小组还利用离子交换工艺成功地将贵金属 Pt 均匀地分散入非硅介孔氧化锆孔道中，如图 11.3-18b 所示，研究表明这种材料对模拟汽车尾气的“三效”催化反应具有很高的低温催化活性。

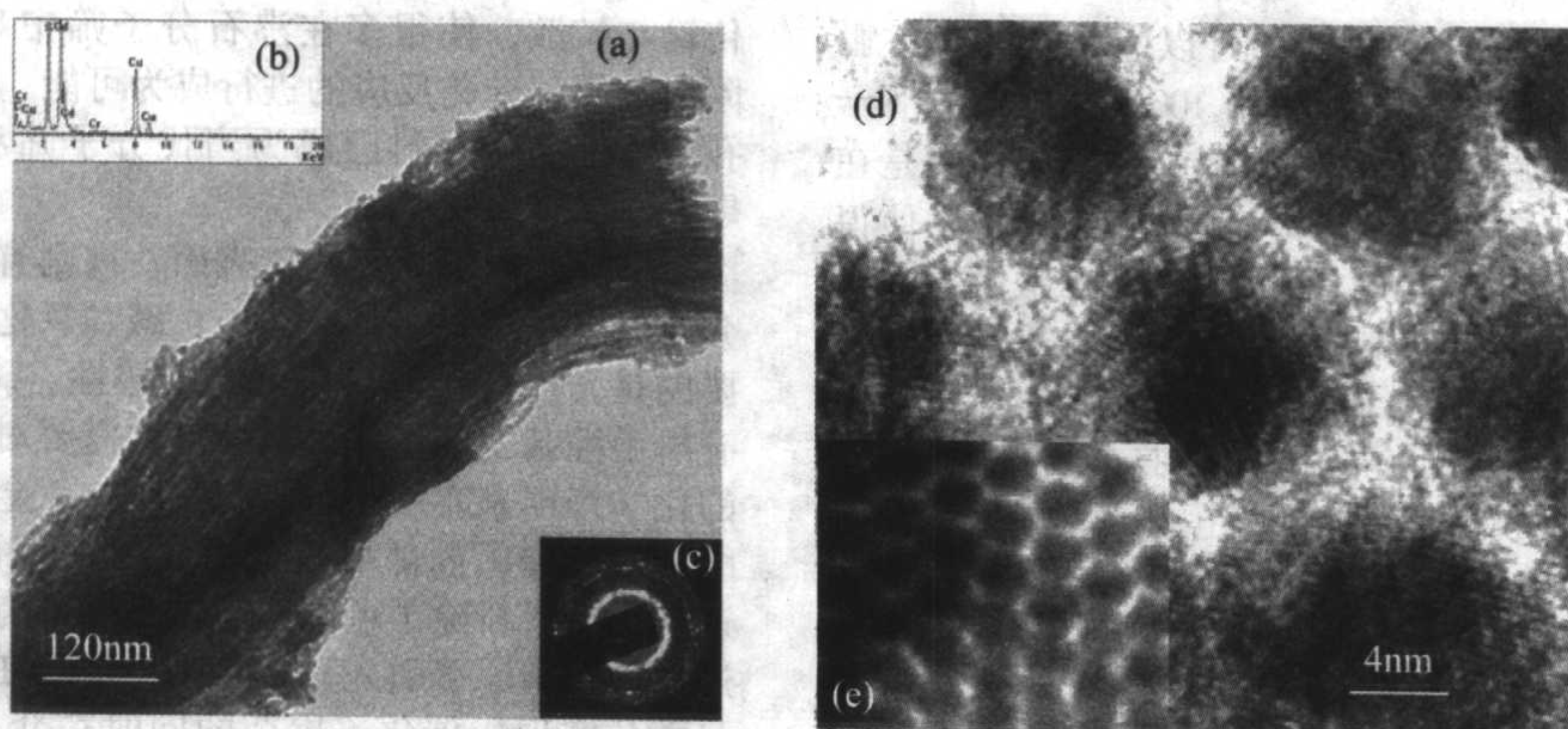


图 11.3-17 去除 SBA-15 模板后所得介孔 CdS 纳米线阵列的 TEM 照片
(a) 低放大倍数的 TEM 照片；(b) 能谱图；(c) SAED 照片；(d)，(e) 边缘处不同放大倍数的介孔 CdS 的 TEM 照片

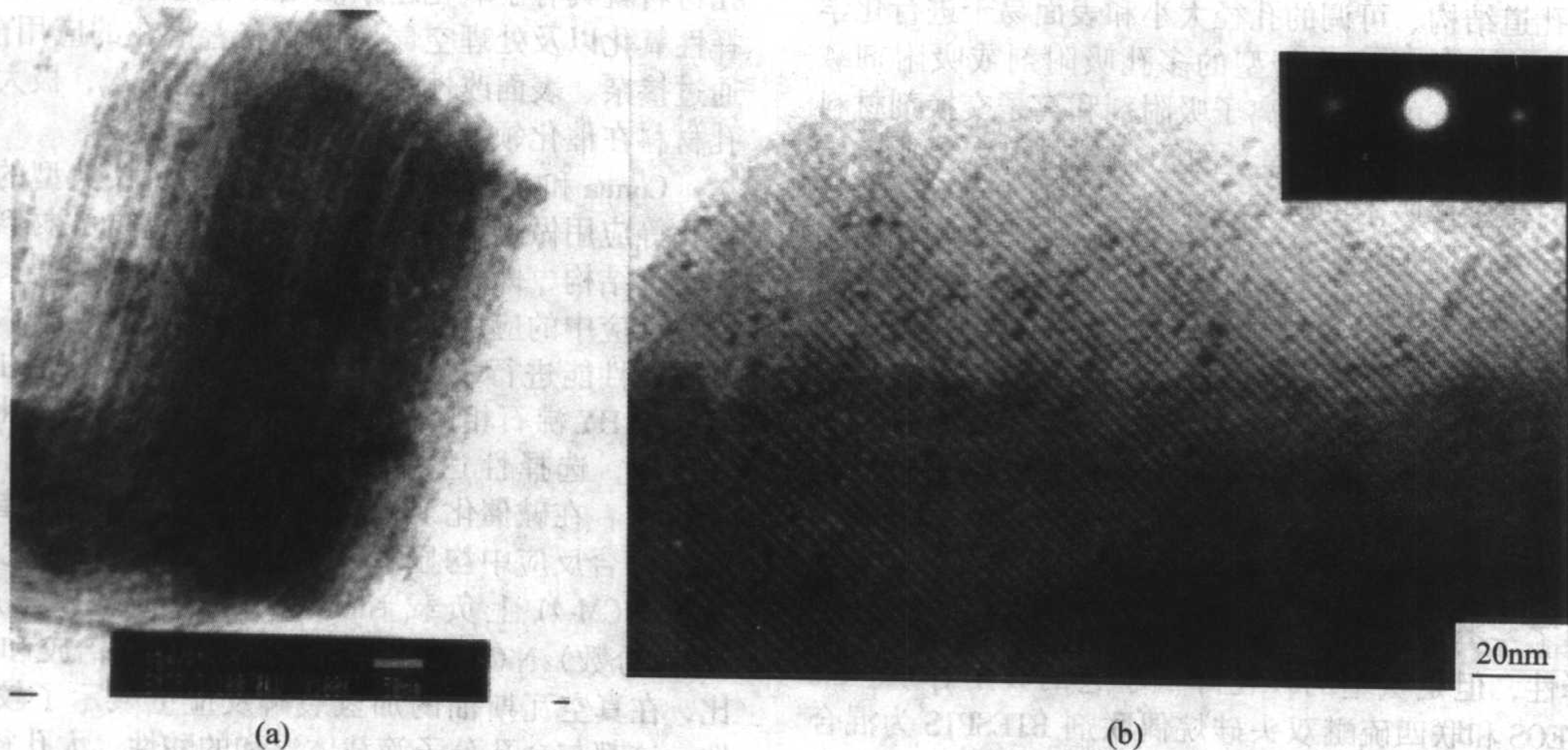


图 11.3-18 (a) SBA-15 孔道中负载 Pt 团簇的透射电镜照片；(b) 介孔氧化锆孔道中均匀分散 Pt 颗粒的透射电镜照片

6.4.3 有机功能分子/介孔主客体材料

将有机官能团嫁接在介孔二氧化硅分子筛的骨架的硅羟基上，就形成了有机/无机介观复合结构的材料，如图 11.3-19 所示。在这种复合介孔材料中，无机物骨架保持了有序的介观结构、热稳定性以及机械稳定性。而不同种类有机官能团的嵌入又赋予无机骨架更多的性能，诸如憎水性、光、电、磁等性能，因此这种有机－无机复合结构的介孔材料有希望在催化剂、膜材料、传感器和纳米反应器等方面得到应用。

高分子材料在孔道中的合成具有特殊的意义。由于 MCM-41 材料的孔道呈现一维结构排列，加上孔径的限制效应，使得高分子材料可能的支链生长受到抑制，或者高分子链在沿孔道方向呈现为更为有序的排列，在制备导电高分子或结晶高分子方面具有特殊的优越性和潜在的应用价值。例如 Bein 等在介孔材料中成功合成出了具有显著导电性能的聚苯胺丝和导电碳丝；Aida 等以液相移植的方法在介孔材料中引入 Ti 后作催化剂，合成出分子量高达 6 200 000 的结晶聚乙烯高分子。富勒烯（C_{60}）的研究也是目前世界上的一个非常热门的领域，Hajji 等曾成功地将 C_{60} 组装进了介孔材料的孔道中，材料具有显著的尺寸量子效应。Stucky 等使用氨基硅烷偶联剂对介孔氧化硅材料进行表面化学修饰，利用氨基与酶分子中相应基团相结合，经过调节溶液的离子强度，可以做到吸收和释放酶的目的，在模仿生物功能方面，具有广阔的发展前景。

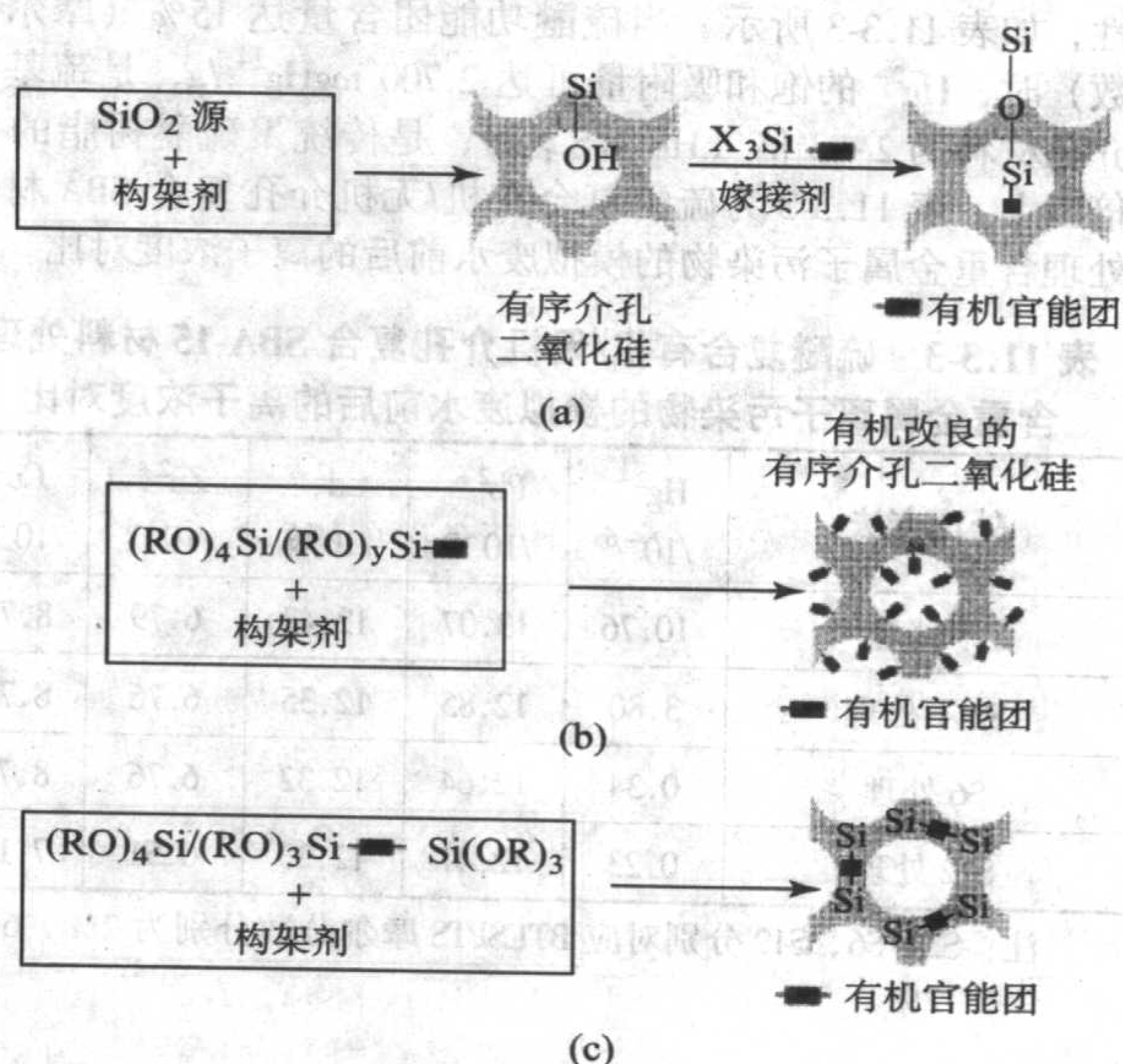


图 11.3-19 有机/无机复合介观结构材料形成过程示意图

最近日本科学家 Inagaki 等利用有机官能团 R（如苯环）桥接在有机硅源中间，即 $(EtO)_3Si—R—Si—(OEt)_3$ 制备出一类新型周期性有序结构的有机-无机复合介孔材料 PMO。与上述功能化介孔材料不同的是 PMO 的有机官能团是在无

机墙体内的，由于使用的 Si 源两端都可以水解交联，不影响无机骨架网络的构建，这样可以使用 100% 的 $(EtO)_3Si—R—Si—(OEt)_3$ 作为硅源来合成介孔材料。值得一提的是在 PMO 中的有机基团相当稳定，一般可以稳定到 500℃，使得表面活性剂的脱除相当容易，可以通过焙烧或萃取的方法来得到高比表面积和孔容的 PMO 材料。使用 R 为苯环的硅源合成的 PMO 是一类墙体具有晶形有序排列的周期性有序结构有机-无机复合介孔材料，有机官能团苯环通过较强的 π-π 相互作用，排列成有序的层状结构（约 0.76 nm），这些有序的有机无机复合物又进一步组成有序的介观结构，构成一类有非常大潜在应用价值的多重有序的 PMO 材料。

7　介孔与介孔主客体材料的性能

7.1　化学与物理吸附

介孔材料由于具有很高的比表面积、单一的孔径分布、高度有序的孔道结构、可调的孔径大小和表面易于进行化学改性等突出优点，使其成为新型的多孔吸附剂或吸附剂载体。它可以克服传统的重金属离子吸附剂和离子交换剂材料（例如，树脂、活性炭、黏土等）的孔径分布很宽，孔道结构不均匀，对重金属吸附的选择性不好，吸附容量低等诸多缺点。有关介孔吸附剂材料的研究报道已有不少，例如 Mercier 等人分别通过共沉淀或后期改性的方法，用 3-巯丙基三烷氧基硅烷修饰的介孔氧化硅 HMS 和 MSU 作为重金属离子吸附剂，这种吸附剂对 Hg^{2+} 选择吸附性很好，其吸附能力和巯基的含量呈正比。Dai 等人利用一种“表面烙印”（surface imprinting）方法有效地提高了介孔吸附剂材料的选择性，但是这种材料的制备成本很高，再生性较差。Lee 等人利用巯丙基和氨丙基三烷氧基硅烷和正硅酸乙酯一起通过共沉淀的方法制得了一类双基功能化的吸附剂，这种材料对 Hg 有很好的选择性，但是氨基的存在降低了它的吸附容量。Shi 等人利用 TEOS 和联四硫醚双头硅烷偶联剂 BTESPTS 为混合硅源，经共沉淀工艺制备了一种硫醚复合的有机-无机介孔复合 SBA-15 材料，这种材料对 Hg^{2+} 表现出很高的吸附选择性，如表 11.3-3 所示。当硫醚功能团含量达 15%（摩尔分数）时，Hg^{2+} 的饱和吸附量可达 2 700 $mgHg^{2+}/g$，是巯基化介孔材料的 2～3 倍（$Hg^{2+}/S>2$），是传统聚硫醚树脂的 10 倍以上。表 11.3-3 为硫醚复合有机/无机介孔复合 SBA 材料处理含重金属离子污染物的模拟废水前后的离子浓度对比。

表 11.3-3　硫醚复合有机/无机介孔复合 SBA-15 材料处理含重金属离子污染物的模拟废水前后的离子浓度对比

处理方法	Hg^{2+} $/10^{-6}$	Pb^{2+} $/10^{-6}$	Cd^{2+} $/10^{-6}$	Zn^{2+} $/10^{-6}$	Cu^{2+} $/10^{-6}$
不处理	10.76	13.07	12.43	6.79	8.78
S2 不处理	3.80	12.85	12.35	6.76	8.75
S6 处理	0.34	12.64	12.32	6.76	8.74
S12 处理	0.23	12.47	12.23	6.51	7.16

注：S2、S6、S12 分别对应 BTESPTS 摩尔分数分别为 2%、6%、12%。

7.2　催化

微孔沸石分子筛作为石油化工行业最重要的催化材料，主要在于其孔道内不同的催化活性中心和孔道结构的择形作用。但是由于受其孔径的限制（小于 2 nm），微孔沸石分子筛很少用于大分子参与的化学过程。而有序介孔分子筛的出现突破了微孔分子筛的孔径限制，大的孔径有利于大分子的传输与扩散，使很多在沸石分子筛中难以完成的大分子吸附、分离、催化反应的进行成为可能。因此，研究和开发介孔分子筛催化材料已成为当代分子筛和催化领域的热点课题。

介孔材料具有高的比表面、规则有序的孔道结构，有些介孔材料本身就可以作为酸、碱、氧化还原催化剂，但更重要的是介孔材料可以作为许多酸性、碱性、金属、氧化物、有机手性基团等催化剂载体，这需要对介孔分子筛进行不同的化学修饰来实现。杂多酸、胺类、金属氧化物、过渡金属络合物等催化剂都可以通过材料的表面改性组装入介孔孔道。介孔材料除了可以作为催化剂的有效载体外，还可以通过掺杂将杂原子引入介孔骨架，使之在孔道表面产生 Bronsted 酸位实现酸催化；掺杂的同时在介孔材料孔道中引入金属氧化物则可形成双功能催化材料；将酸性介孔材料中质子用碱性离子取代，就可以将碱基引入孔道，从而实现碱催化反应。如果通过掺杂改性引入的是过渡金属氧化物，则该介孔材料就具有了氧化还原催化的催化性能，对于有机物的选择性氧化以及处理空气污染等有着潜在的应用前景。总之，通过掺杂、表面改性、不同催化剂的引入，极大地扩展了介孔材料在催化领域的应用范围。

Corma 和 Ying 等曾将介孔材料对一些典型的氧化、酸碱催化等应用做过详细的总结，但是硅基介孔材料无机墙壁的无定形结构，即较弱的（水）热稳定性，使得其在一些高温催化反应中的应用受到一定限制。Bekkum 等对 HMCM-41 的酸催化性能进行了考察，间苯二酚和 1-萘酚的直接酰化反应，与 HY 沸石相比，HMCM-41 具有很好的催化效果，转化率很高，选择性达 99%。对于碱金属钠或铯离子交换的 MCM-41，在碱催化 Knoevenagel 缩合反应和酸催化的缩醛和 Aldol 缩合反应中均显示出良好的选择性和催化性能，Corma 等在 MCM-41 上负载 NiMo［12%（质量分数）MoO_3，3%（质量分数）NiO］催化剂，与无定形硅铝胶和 USY 沸石相比，在真空瓦斯油的加氢裂解反应上显示了较高的催化活性。这都与介孔分子筛载体温和的酸性、大孔径和高比表面积等特性直接有关。表 11.3-4 总结了不同类型介孔催化剂材料的组成和催化应用实例。

表 11.3-4　不同类型介孔催化剂材料的组成和催化应用实例

分类	催化剂种类	实例	
		组成或负载相	催化反应应用实例
介孔材料自身作为催化剂	酸催化	B/MCM-41	异丁烯与甲醛的缩合反应
		Fe/Al-MCM	环己烷氧化反应，大分子碳氢化合物氧化，苯酚乙酰化、葡萄糖羟基化
		Ni，Mo/MCM-41	催化裂解、催化脱硫、催化脱氮反应
		Nb/MCM-41	硫醚氧化、NO 分解，NH_3 还原 NO，甲醇氢硫化
		Ni，W/MCM-41	催化石蜡氢化裂解反应
		Pt/MCM-41	石蜡异构化反应
		Al-MM（强酸）	烯烃裂解、正癸烷异构化反应
		介孔 SiO_2-ZrO_2	固体酸催化剂

续表 11.3-4

分类	催化剂种类	实　例	
		组成或负载相	催化反应应用实例
介孔材料自身作为催化剂	氧化-还原催化	V-MCM-41	环十二醇、1-萘酚氧化反应
		Mn/MCM-41	二苯乙烯环氧化、苯基/萘基石蜡的氧化
		Co-MCM-41	低温氧化环己烷为环己酮
		Cr-MCM-48	三氯乙烯的氧化反应；H_2O_2 氧化甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯的反应
		Fe-MCM-41	芳烃的羟基化反应、烯烃的环氧化反应等
		Ti-MCM-41	烯烃环氧化反应、硫醇氧化为亚砜、砜等反应
		Zr-MMS	对多种有机物如降莰烯、苯胺、环己烯等的氧化反应有较高的催化活性和选择性
		Sn-MCM-41	芳烃的选择性氧化以及苯酚、1-萘酚的羟基化反应
	碱催化	Na^+、Cs^+/Al-MCM-41	苯甲醛与丙酸腈的 Knoevenagel 缩合反应
		NH_2-MCM	甲苯支链与苯乙烯的烷基化反应
		NH_3-MCM-48	苯甲醛与丙二腈的 Knoevenagel 缩合反应
介孔主客体催化剂材料	负载酸性基团	—SO_3H/MCM-41	丙三醇酯化形成脂肪酸
		HNb/MCM-41	甲酸和硫化氢反应制备甲基硫醇
		十二磷钨酸/MCM-41	催化 4-叔丁基苯酚与异丙烯的烷基化反应
	负载碱性基团	NH_2-MMS	醛加成乙烯酮反应、Knoevenagel 缩合反应、Michael 加成反应、醇醛缩合反应等
	手性基团	脯氨酸手性配合物	二乙基锌不对称加成苯甲醛
	负载金属/金属氧化物或金属络合物	Pt	有机物催化加氢；烯烃以及 1，3，5-三异丙基苯的氢化裂解反应等
		CuO_x	甲醇脱氢 213、Friedel-Crafts 不对称烷基化反应、苯乙烯的不对称环丙烷化
		有机手性 Mn	烷基或芳环取代烯烃均相不对称环氧化反应
		有机金属 Cr	顺式烯烃环氧化

续表 11.3-4

分类	催化剂种类	实　例	
		组成或负载相	催化反应应用实例
介孔主客体催化剂材料	负载金属/金属氧化物或金属络合物	有机手性 Ti	烯丙基醇的不对称环氧化反应、烯烃/石蜡的环氧化择形催化
		Ru；Ru-Co	烯烃不对称环氧化；不饱和化合物催化加氢等
		有机金属 Mo	环辛烯的环氧化反应
		有机金属 Fe	苯酚羟基化
		Pd 有机复合物	硝酸芳香基化合物还原为相应的氨基化合物；Heck 反应等
	生物分子	酶/SBA-15	无卤素离子下的过氧卤化反应
	其他基团	乙烯官能化介孔	硼氢化物的原位醇解反应
非硅介孔分子筛	介孔 TiO_2		室温由 N_2O_4 合成氨
	CeO_2-ZrO_2	Pd/介孔 CeO_2-ZrO_2	甲醇低温分解为 CO 和 H_2（高选择性）
	MnO_x		催化氧化环己胺、温和条件下将烷烃氧化成相应的醇或酮等多种反应

近期，合成具有类晶体墙壁的微孔/介孔复合材料是目前催化剂领域的又一研究热点。Kloetstra 等通过交换 TPA^+ 后在 MCM-41 的内表面部分晶化形成一层 ZSM-5 的胚胎结构，大大提高了其酸性和催化裂解减压渣油（VGO）的能力。H.Zhang 等用合成 ZSM-5 的硅酸铝前驱体作硅源，用 CTAB 作结构导向剂合成了高水热稳定性的六角有序介孔分子筛 MAS-5，在用它作催化裂化1,3,5-三异丙苯和丁烷异构化制丁烯的催化反应中显示了良好的催化活性。Pinnavaia 小组也用沸石前驱体（Y 沸石，ZSM-5，β 沸石）合成了水热稳定性高的介孔-微孔材料。这些材料都克服了一般介孔材料离子交换能力小，酸含量及酸强度低，水热稳定性不高等缺点，显示出了优良的催化性能。

随着对手性化合物需求的不断增长，制备固体手性催化剂和研究手性催化或择形分离成为一个越来越引人注目的课题。制备手性分子筛催化剂首先要把手性中心固定在分子筛的孔道内以诱导或增强手性化合物的选择性，即固定化和提高反应物的择形。目前采用的方法主要有：利用手性辅助剂将金属离子引入分子筛、引入手性有机金属复合物手性中心、利用具有手性的反应物等。此外，还要考虑手性分子筛材料的稳定性是否能够满足反应的要求，一般来说，通过有机试剂将手性中心引入到分子筛骨架中有利于手性中心的稳定性。Bae 等将具有手性催化功能的脯氨酸基手性基团通过后处理分别固载于无定形 SiO_2 和介孔分子筛表面，研究了二乙基锌对苯甲醛的手性加成反应，得到具有光活性的二级醇，并发现其稳定性、催化活性、择形性与载体的结构和性能有直接关系。通过有机金属复合物前驱体组装成手性分子筛骨架被认为是目前较为理想的合成手性催化剂的途径，这样可以解决手性中心稳定性差的问题。Stucky 等就利用这种方法合成了一类具有三维螺旋结构的手性类分子筛材料。Mn（Ⅱ）Salen 手性 Schiff 碱复合物是最重要的烷基或芳环取

代烯烃均相不对称环氧化催化剂之一。Piaggio 等人用手性 Salen 配体[(*R*,*R*)2(－)*N*,*N*-双(3,5-二叔丁基邻羟苯亚甲基)环己烷-1,2-二胺] 改性锰交换的 Al-MCM-41 制得了非均相立体选择性环氧化催化剂。最近，Che 等人采用一种手性表面活性剂为模板，首次合成了具有手性对称孔道的六方螺旋棒状高度有序的纯介孔氧化硅材料，这种材料外观直径约 130～180 nm，长度达 1～6 μm，六方有序手性孔道直径约 2.2 nm，如图 11.3-20 所示。

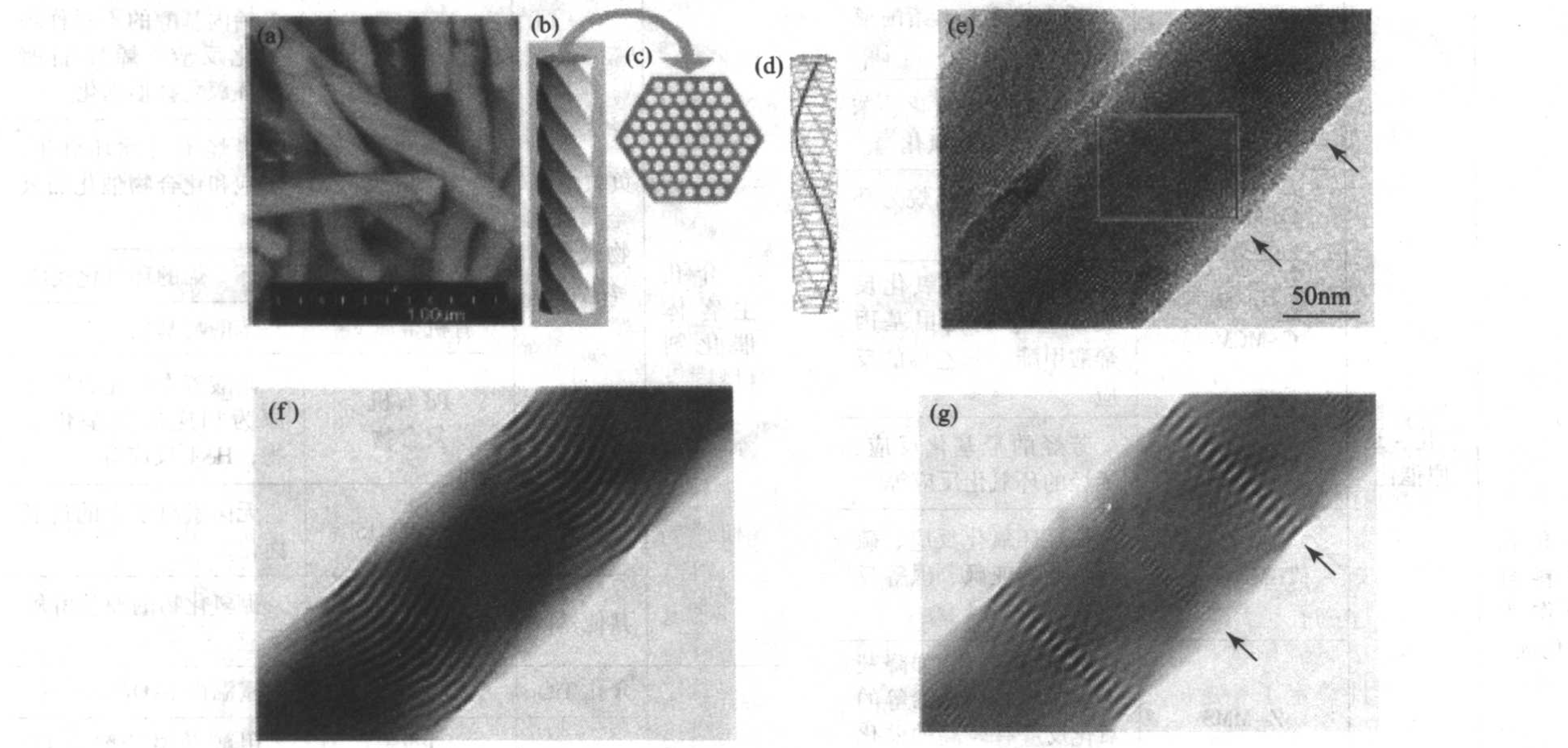


图 11.3-20 手性介孔氧化硅材料

(a) 手性介孔氧化硅材料的扫描电镜照片；(b) 模拟透射电镜照片的结构模型图；(c) 横截面模拟图；(d) 其中一个手性孔道示意图；(e) 透射电镜照片，箭头处表示在电子束作用下呈现的两套不同的条纹；(f)、(g) 透射电镜照片模拟图

7.3 光学性能

介孔材料的诸多优点也使其成为新一代的光学候选材料，由于它具有很高的比表面积，可以掺杂高浓度并高度分散的光学活性基团或染料基团；介孔材料高度有序的孔道结构和单一分布的孔径可以对客体物相起到很好的尺寸限制作用，以此可以获得一定尺寸的有序量子结构、量子点和阵列等；再加上介孔材料的高孔容，使客体分子在其中可以很容易地快速扩散。因此近年来介孔材料在光学性能等方面的研究正方兴未艾，主要集中在光染料、纳米半导体、有机金属配合物、稀土配合物、半导体聚合物等复合的介孔材料的制备和光学性能的研究等方面，见表 11.3-5 所列。

表 11.3-5 介孔材料中光学客体组分的组装及其相关特性

客体类别	客体组装方法	客体物种	主要结果
光学染料	共沉淀掺杂	酞菁染料 罗丹明 B	具有光催化活性 染料分子多以单体形式存在
	吸附	罗丹明 B	染料发光寿命比在凝胶和沸石中长
		香豆素	与溶液比发光红移，发光寿命缩短
	共价键铆钉	苯胺染料	发光不受影响，可作化学传感器
	微波水热共沉淀	偶氮染料 罗丹明 B	光学活性良好 染料浓度高时发光变弱
	离子作用固定	离子型染料	光学活性良好

续表 11.3-5

客体类别	客体组装方法	客体物种	主要结果
纳米半导体	气相沉积	Ⅲ～Ⅴ族	发光蓝移明显，低温发橘黄色光
		Si	发光寿命为纳秒级，远低于一般的多孔硅微秒级的发光寿命
	有机金属分解	GaN CdSe	发光蓝移
有机金属配合物		$[Ru(bpy)^3]^{2+}$	水合后发光，脱水后由于自我淬灭发光下降
稀土配合物	未改性吸附	$[Eu(TTA)^4]^{3+}$	发光与溶液中相比没有变化
	改性后吸附		发光强度和寿命均有增加
半导体聚合物	引入单体再聚合	MEH-PPV	80%定向排列，详细研究了聚合物单链的光物理特性和能量传递特性
非线性光学染料		pNA	表现为二阶光学非线性
激光染料	结合软印刷技术	若丹明 6G	发光变强，光谱变窄
彩色照相材料		螺噁嗪染料	可见光下无色透明薄膜，UV 光下变蓝色，去除 UV 光恢复无色
化学敏感染料	共价键铆钉结合微射流技术	荧光染料	高活性，可与溶液相比，可作快响应 pH 传感器

此外，Yang 等结合溶胶-凝胶技术和软印刷技术，制备出低折射率的介孔材料，这类材料有望在光学回路的构筑中得到应用。Wirnsberger 等在一般光学纤维上分别涂有一层介孔薄膜和一层染料分子但未除去表面活性剂的介孔薄膜。研究发现这种功能化后的纤维在被激光激发后得到低阈值、多信号的发射光。Karen 等制备了含 8%（摩尔分数）的 Eu^{3+} 立方相介孔二氧化钛薄膜，Eu^{3+} 分散于纳米晶 - 无定形二氧化钛界面，具有强烈的发光现象。Shi 等人研究发现经过磷酸处理后的有序介孔氧化锆材料在室温下具有特殊的紫光和蓝光双带光致发光的荧光发射；他们同时发现这种材料的可见 - 紫外吸收边的红移能很好对应于钛掺杂量的增加。Stucky 等将三价稀土离子 Re 复合物原位引入到介孔薄膜材料的骨架中，并研究了材料的主客体光学特性，该材料能发出高纯度窄谱的红、绿光。T. Aida 等直接利用一种具有主/受体电荷传递特性的 CT 复合物为模板，合成了一种高度透明、颜色由蓝到红可调的介孔薄膜材料，介孔孔道的限制作用和长程范围的有序排列使 CT 复合物的吸收谱发生了明显红移。

介孔材料作为新一代光学材料具有广阔的应用前景。利用介孔材料高度有序的孔道结构可以制备高度有序的量子点激光器；有序过渡金属氧化物和金属硫化物介孔材料的制备又为新一代光电器件奠定了一定的物质基础；用介孔氧化钛来代替传统烧结制备的氧化钛，可以沉积更高浓度的染料，制备更高效的染料电池；结合软印刷和图网识别技术可以制备多级传感器，能在毫秒时间内快速标定气体或液体的混合物。

7.4 敏感特性

介孔材料由于其高的比表面积、高度有序且单一分布的孔道结构、易于化学修饰的表面特性，特别是非硅基介孔材料和有序介孔薄膜材料的成功制备，使得它成为新一代传感器的优良候选材料。

1999 年，Cosnier 等人在介孔 TiO_2 薄膜上电沉积了一层聚吡咯薄膜，基于聚吡咯薄膜对生物酶的诱捕作用，制备了葡萄糖传感器。Ballcus 等人则利用脉冲激光沉积法（PLD）结合后期的水热处理制备了 Nb_2O_5 的介孔薄膜材料，将其作为介电材料制作了一容量型化学传感器，实验证明：该传感器是一种很好的湿敏传感器，对 H_2O 的敏感性是 N_2、NH_3、CH_3OH、丙酮等物质的 10 倍，而且这种介孔材料基传感器的敏感性比用传统 PLD 法制备的致密 Nb_2O_5 传感器材料要好 1 000 倍。Innocenzi 等将介孔氧化硅薄膜用作醇类化学传感器，在不同的醇浓度条件下测定的薄膜的电化学响应情况表明：介孔氧化硅薄膜材料在室温下对醇类物质很敏感，而且还有分辨不同醇的可能；他们利用介孔氧化硅做成了湿敏传感器，通过不同湿度条件下材料的电流强度的变化证明该传感器对外界环境有良好的敏感性，通过干湿循环测试，证明该传感器没有明显的记忆效应。Wirnsberger 等用正硅酸乙酯和带硫氰荧光染料的三乙氧基硅烷共沉淀制备了荧光染料功能化的介孔薄膜，并用它来做光学固态 pH 传感器。由于介孔薄膜材料更有利于分子快速扩散到介孔材料表面的敏感基团位置，该传感器的响应时间很短，只有几秒钟，而过去用的 Sol-Gel 玻璃传感器的响应时间则长达几分钟。实验还证明该薄膜的发光强度与 pH 有关，碱性条件发光强，pH 降低，发光变弱。Egashira 等制备了具有一定热稳定性（700℃）和一定厚度（85 μm）的有序介孔 SnO_2 薄膜，用作半导体气体传感器，发现该介孔材料传感器（$k_{500ppmH2,350℃} = 22.9$）比传统的草酸锡制备的传感器（$k_{500ppmH2,350℃} = 4.9$）性能优越得多，这都归因于介孔材料大的比表面积（305 m^2/g）和小的颗粒尺寸提高了传感器的敏感性。Martínez-Múñez 等通过共价键在介孔氧化硅基体上铆钉上发色团和荧光色心，利用氧化硅基体容易在含氟溶液中逐渐溶解的特点，制成了一种可以定量分析溶液中的氟含量的氟传感器。

Zou 等人利用介孔氧化硅薄膜制作了一个由金属/介孔氧化硅薄膜/Si_3N_4/SiO_2/Si 基片组成的表面光电感应系统（SPV），用作 NO 气体传感器。当半导体层受发光二极管的光辐射时，会产生光电流，吸附在介孔薄膜层中的 NO 会引起半导体层表面电势的变化，并随 NO 浓度的不同产生位移，从而感应 NO 气体的存在及其浓度。实验还表明，该传感器对 NO 的敏感特性强烈依赖于介孔薄膜材料的介观结构，包括孔道的有序度和孔道结构的连通程度，立方相结构比六方相结构的孔道更有利于气体在其中的扩散，对气体的敏感程度就越高。

7.5 电学、磁学性能

介孔薄膜材料和非硅基介孔材料的发展给介孔材料在电学和磁学方面的应用拓展了更广阔的空间。M. L. Liu 等制备了 Sn/TiO_2 的复合介孔材料，并探讨了该材料作为高容量锂电池电极的应用前景。Antonelli 小组曾系统地考察了氧化铌介孔材料的电磁学性质，他们将甲苯、萘、二茂钴等化合物嵌入氧化铌的介孔孔道中，得到了一批具有特殊性质的材料，如超磁性材料和优良阳极材料。固体燃烧电池（SOFC）是电化学中极其重要的应用研究领域，Ozin 等利用二元介孔氧化钇 /锆和掺杂 Pt 的介孔氧化钇/锆复合材料做成固体燃料电池（SOFC）。Gedanken 等用介孔氧化钛做成电极，并在染料太阳能电池中测定了其性能，发现介孔材料的有序度越高太阳能的转化率就越高。P. Liu 等研究了锂离子在介孔氧化钒中的扩散特点，并发现该材料可以作为锂电池中的超高速高效阳极电极。Nazar 等首次合成了透明的介孔氧化锡铟（ITO）材料，其墙体的导电性能良好，有望在新一代气体传感器、电化学微型反应池和新型显示装置中得到应用。此外，介孔材料还有望成为下一代集成电路中的新型低介电常数材料。

7.6 药物控制释放

自 20 世纪 50 年代出现缓释型药物制剂以来，药物释放体系的研究成为药剂学领域最热门的研究方向之一。为使药物释放体系具有缓释、控释、靶向释放的功能，药物载体起着关键作用。由于 SiO_2 具有生物相容性，并且无生物毒性，目前无定形的胶体 SiO_2 和多孔 SiO_2 已经被用作医药制剂的辅料使用。而介孔材料具有均一的孔道、大的孔容和比表面积以及带有硅醇键、易于修饰的孔道表面等优异的特性，使得介孔材料储藏药物分子，控制药物分子释放成为可能，这为介孔材料的应用研究开辟了又一个崭新的领域。

介孔基药物释放材料是以介孔材料为药物载体，通过物理化学手段将药物分子储藏在孔道内，实现药物的缓释、控释或者具有靶向释放的药物释放体系。这是一个全新的研究领域，涉及到材料学、生物学、药剂学等多种学科。介孔材料吸附药物分子的报道最早出现在 1999 年，Hideo 等人研究了不同孔径的介孔材料（FSM-type）对紫杉醇（一种抗癌药物）的吸附特性。此后，有关介孔材料作为药物载体的研究报道相继出现，但进展缓慢，都还处于体外试验阶段。而国内在这方面的研究工作才刚刚起步。

介孔材料对药物分子的储藏主要有三种途径：①基于介孔材料孔道表面的硅醇键和药物分子的功能基团之间的反应（直接法）；②对介孔材料的孔道表面进行功能基团的修饰，通过酸碱反应实现对药物分子的固定（改性法）；③将药物分子储藏于介孔孔道内，利用环境响应性材料

封盖孔道出口，从而实现对药物分子的储藏（封盖法）。研究表明，前两种方法能够得到缓释型药物释放体系，而第三种方法能够实现对药物的靶向控制释放。因此，介孔材料有望成为新一代具有靶向、控制释放特性的药物载体。

7.6.1　直接法

通过直接法在介孔材料中储藏药物分子是最简单的一种方法。一般都是先对介孔材料进行真空处理，除去吸附于表面的自由水；然后将介孔材料浸渍于一定浓度的药物溶液中，当反应完成后进行分离而得到储藏了药物分子的介孔材料。Vallet-Regí 小组研究了不同孔径的 MCM-41 介孔材料对布洛芬的储藏和体外释放性能。研究表明，布洛芬的储藏量随孔径的增大而增大，最大储藏量达到 34%；药物的体外释放实验结果表明布洛芬的释放速率也随孔径的增大而增大。孔径 3.6 nm 的载体释放速率为 24 mg/h，而孔径 2.5 nm 的载体的释放速率降到 5 mg/h。Corine 等人研究了五肽药物分子在六方结构的 MSU-Tween 80 介孔材料中的储藏。研究结果表明，难溶性的五肽药物分子能够储藏在介孔材料的孔道中，但用二甲基甲酰胺洗涤储藏了药物的载体后，绝大部分药物很快释放了。

7.6.2　改性法

一般改性法储藏药物分子的过程大致为：首先选择合适的偶联剂，通过共沉淀法或者后移植法对介孔材料的孔道表面进行功能基团改性；然后将改性过的介孔材料与药物溶液在合适的条件下进行酸碱反应；最后将储藏了药物分子的介孔材料分离。改性法主要通过改性基团和药物分子的功能基团之间的酸碱反应，形成作用力较强的化学键而实现药物分子的储藏，因此可以大大提高药物释放体系的缓释性能。Vallet-Regí 小组首次研究了氨丙基改性的 MCM-41 介孔材料对布洛芬的储藏与释放性能。结果表明，改性过的 MCM-41 介孔材料对布洛芬的储藏量达到 22%，虽然储藏量比未改性的 MCM-41 的 34%少，但其缓释性能大大提高。未改性的体系 24 h 后其释放量达到总量的 70%，而改性过的体系其释放量只有总量的 40%。Corine 等人采用缩水甘油醚氧基对 MCM-41 介孔材料进行改性，成功使布洛芬药物分子储藏在介孔孔道中，其储藏量达到 15.6%。

7.6.3　封盖法

封盖法储藏药物分子比较复杂，一般采用环境响应性材料封盖孔道的出口而实现对药物分子的储藏，但其功能基团和环境响应性材料的选择要求较高。由于封盖法得到的药物释放体具有控制释放和靶向的功能，因此具有更诱人的应用前景。S.Y.Lin 等人将药物分子（万古霉素）和神经传递素（三磷酸腺苷）通过巯基乙酸改性过的纳米 CdS 颗粒封存在巯基修饰的介孔 MCM-41 纳米微球的孔道中，以具有还原性的二硫化物（如二硫苏糖醇）作为激发诱导剂，研究了药物分子和神经传递素在激发响应下的控制释放特点。图 11.3-21 就是这种药物释放体系的储藏与控制释放的示意图。首先采用共沉淀方法合成巯基改性的 MCM-41 介孔材料，经过吡啶双硫乙胺处理后得到含有双硫键的氨基功能基团改性的介孔孔道；第二步合成巯基乙酸改性的水溶性硫化镉纳米颗粒；第三步将药物分子通过溶液引入孔道中，再将改性过的 CdS 纳米颗粒通过 Amidation Reaction 铆钉在孔道内表面的改性位置上，封盖了 MCM-41 的孔道出口，从而实现对药物分子的储藏。由于双硫键存在化学不稳定的特点，所以通过二硫苏糖醇、巯基乙醇等激发诱导剂可以将双硫键打开，使 CdS 纳米颗粒脱离孔道，这样就实现了对储藏的药物分子进行控制释放。图 11.3-22a 就是这种药物释放体系的控制释放曲线，在没有加入激发诱导剂时，药物分子没有释放；当加入激发诱导剂之后，药物分子从孔道中通过扩散作用释放出来。另外，通过改变激发诱导剂的量还能实现释放量的改变，图 11.3-22b 就是不同浓度激发诱导剂（二硫苏糖醇）时，释放出来的药物分子浓度的变化。结果表明，当二硫苏糖醇的浓度增加，其药物分子的释放浓度也相应增加；当二硫苏糖醇的浓度增大到一定值以后，药物分子的释放浓度基本不变化。这说明储藏的药物分子已全部释放出来。

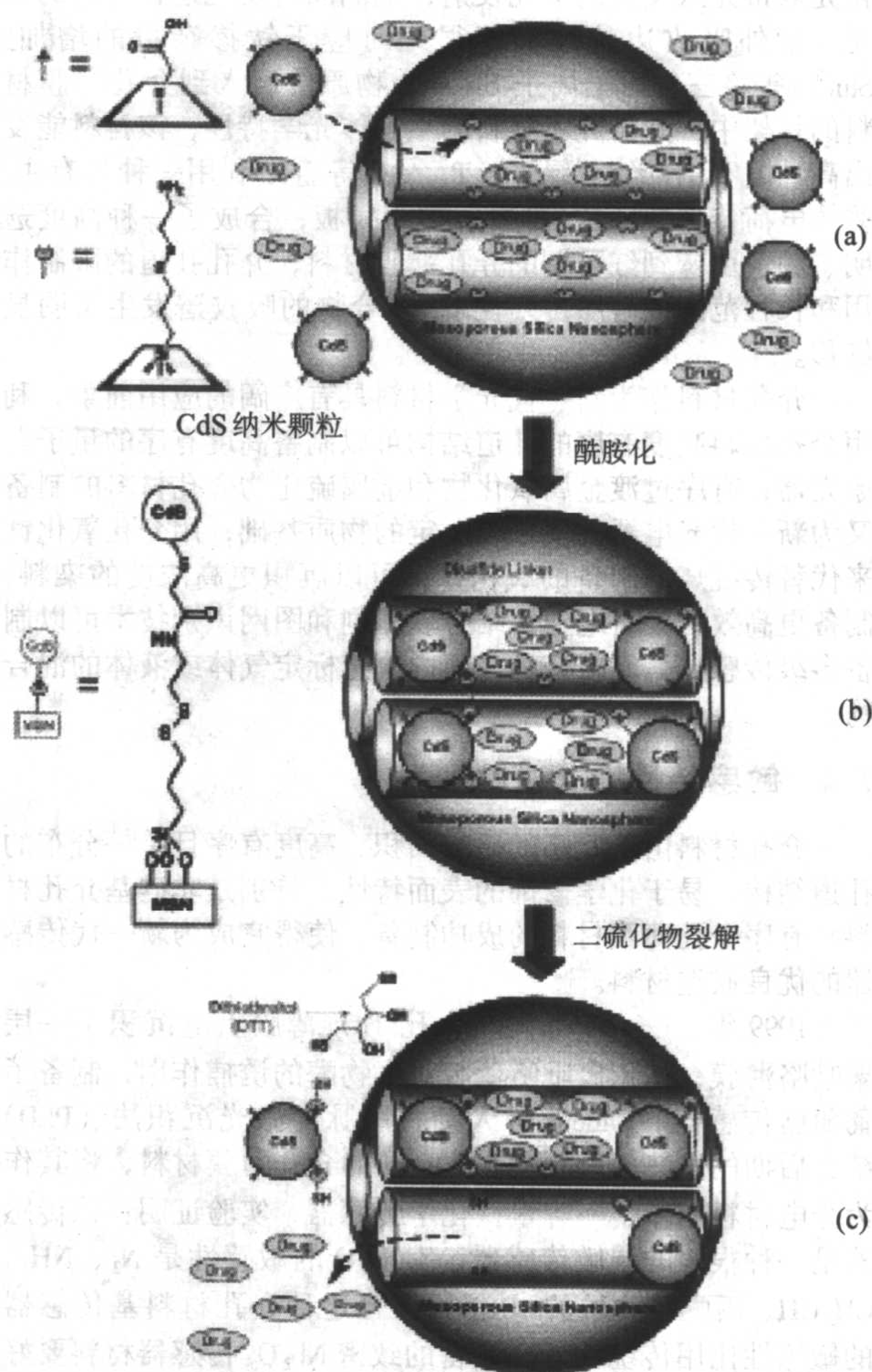
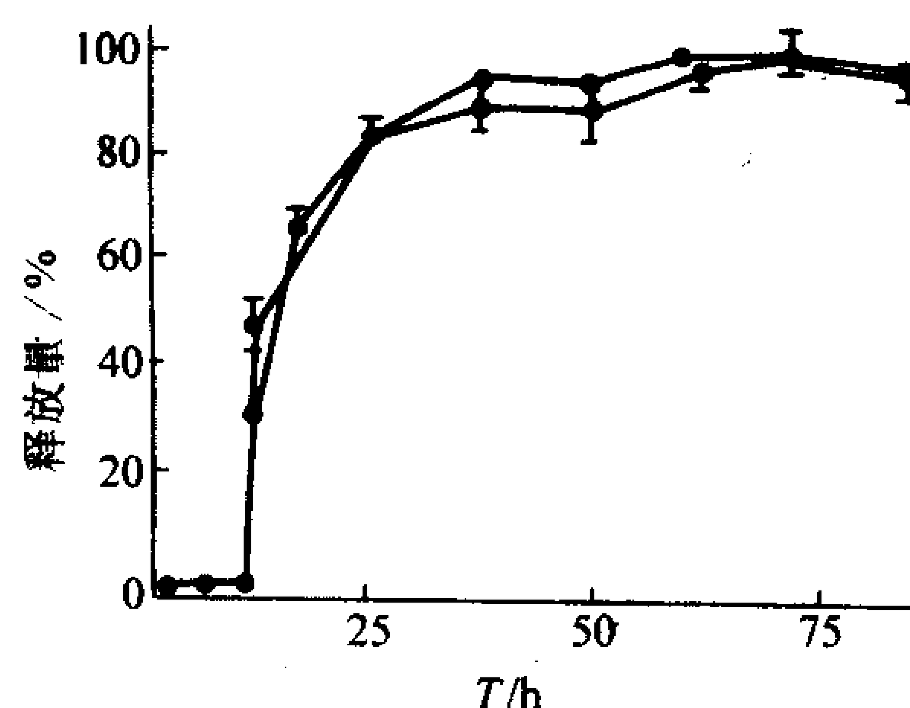


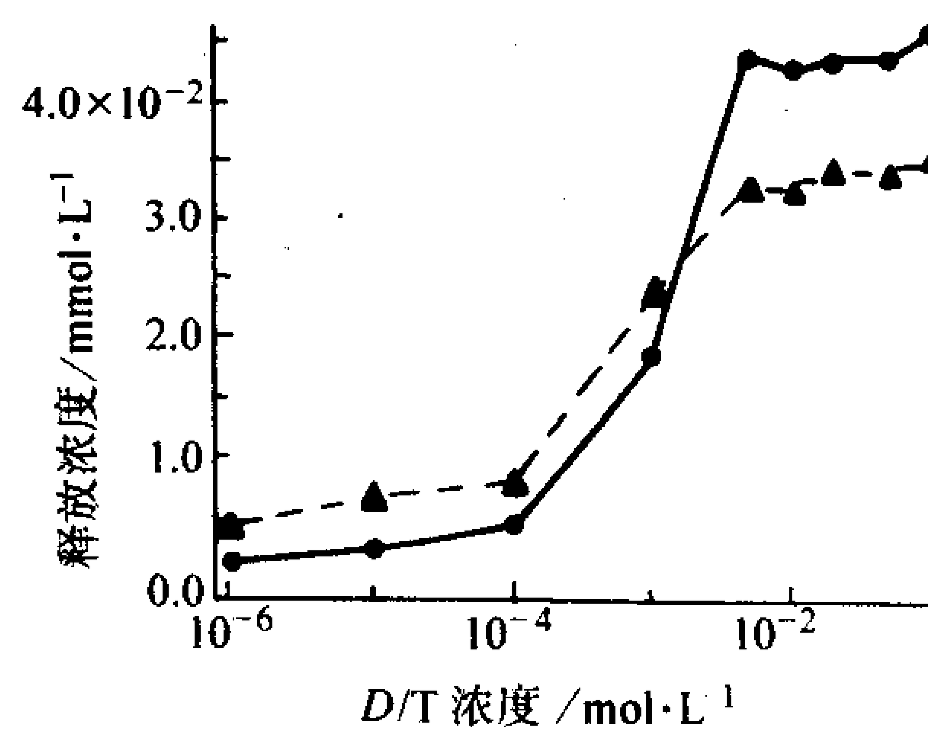
图 11.3-21　CdS 纳米颗粒封盖孔道口的药物释放体系工艺过程示意图

（a）CdS 纳米颗粒改性；药物分子组装；（b）封口；（c）开口、释放

Nawal 等人将具有光响应的香豆素衍生物嫁接到 MCM-41 的孔道口，通过特定波长的光源激发，使得香豆素衍生物的单体形成二聚体而封盖介孔孔道出口。图 11.3-23 就是他们制备这种光控释放体系的示意图。将未除表面活性剂的介孔 MCM-41 通过控制工艺参数将香豆素衍生物单体嫁接到孔道口，然后采用萃取的方法将表面活性剂除去，得到孔道口改性的介孔 MCM-41 材料；然后将药物分子（如菲）以溶液的形式扩散到孔道内，采用波长大于 310 nm 的紫外光激发使得香豆素衍生物单体形成二聚体而封盖孔道口，从而实现对药物分子的储藏。当采用波长 254 nm 的光源对储藏了药物分子的介孔材料激发时，香豆素衍生物二聚体解聚成单体，药物分子又能扩散到孔道外，从而实现对药物分子的控制释放。



(a)释放量与时间曲线



(b)二硫苏糖醇浓度与释放浓度曲线

图 11.3-22 二硫苏糖醇激发诱导时万古霉素（—•—）和三磷酸腺苷（—▲—）药物释放性能

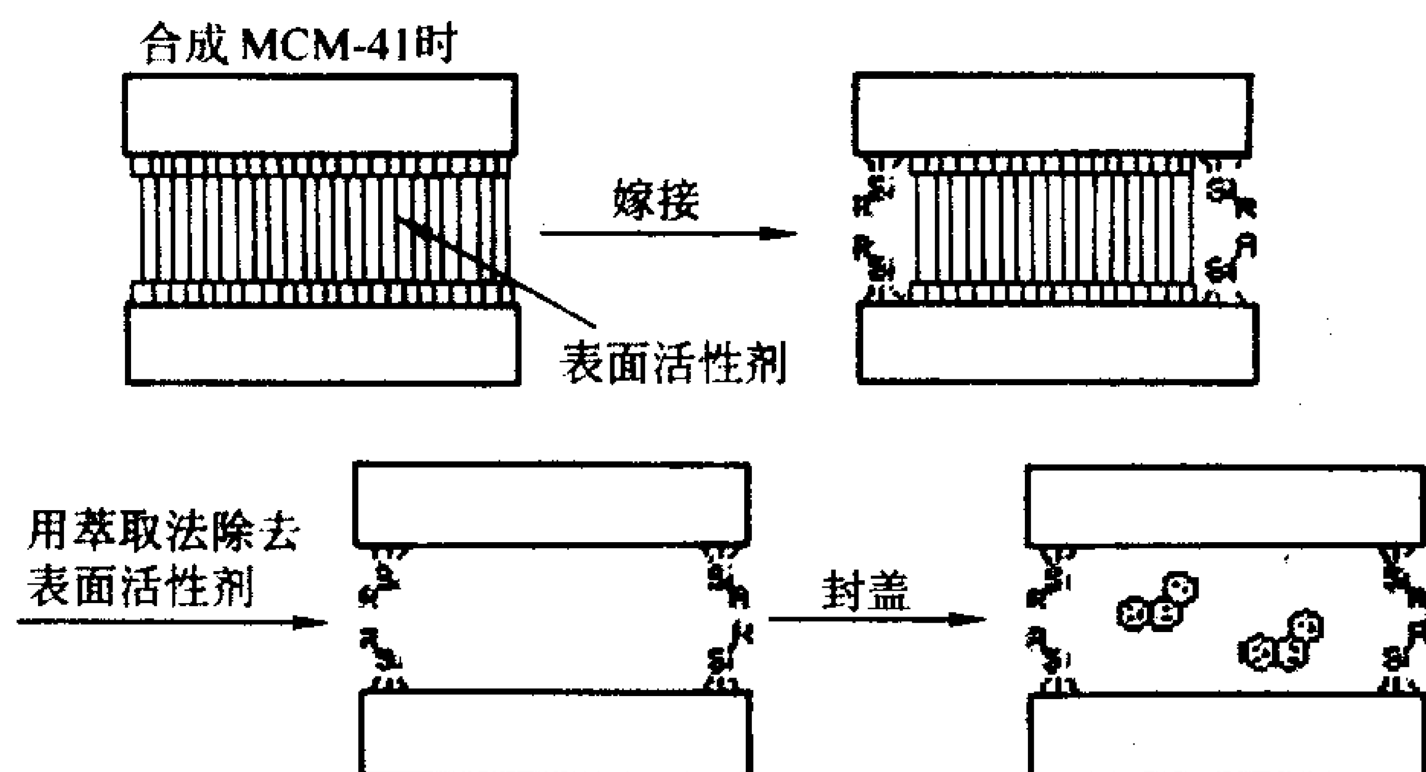


图 11.3-23 光控药物释放体系工艺过程示意图

8 非硅体系介孔材料

氧化硅基介孔材料的成功合成，很快扩展到非硅体系。非硅体系主要包括过渡金属氧化物、磷酸盐和硫化物等，由于它们自身的特性，在一定程度上改善和弥补了介孔氧化硅材料某些性能的不足，有可能为介孔材料开辟新的应用领域而日益受到关注。非硅组成的介孔材料包括过渡金属氧化物、磷酸盐、硫化物、碳等，由于它们一般存在的可变价态以及组成的多样性，因而具有许多硅基介孔材料所不能及的如电磁、光电、催化方面的特殊性质，在光催化、光电器件、电极材料、微型电磁装置、光致变色材料等方面展示了良好的应用前景。但是相对于硅基介孔材料，非硅体系容易发生水解，如金属烷基氧化物（Zr，Al，Sn）前驱体比 Si 的烷基氧化物更容易水解和缩聚，在合成非硅介孔材料时，很容易造成水解产物来不及与模板剂发生强烈的相互作用就已经开始缩聚并从溶液中沉淀出来，从而难以形成稳定的介观结构。其次，多数非硅体系具有可变的价态，在焙烧除去模板剂的过程中容易发生氧化－还原反应造成孔道的塌陷。因此热稳定性较差；比表面、孔容均较小；合成机制还欠完善；因此研究不及硅基介孔材料活跃。

8.1 合成技术

早期的研究者主要以合成氧化硅介孔材料的思路为基础，用阳离子或阴离子表面活性剂作模板剂，通过静电作用的电荷匹配模板机理合成出了具有介孔相结构的过渡金属氧化物如 Sb、Fe、Zn、Pb、W 及 Mo 等，如表 11.3-6 所示。可以看出所合成的介孔相大多数具有层状结构，而当表面活性剂移去后并不能产生有序介孔结构，而少数虽然具有六方相的结构，如 Sb_2O_3，WO_3 等，但中间相一经煅烧或溶剂萃取后也将引起孔结构的坍塌。这是因为金属氧化物有较多的相对稳定的氧化态，从而导致煅烧过程中的氧化或还原反应，同时还因为这些非硅组成的无机网络的缩聚能力远远不及硅源材料所致。

表 11.3-6 电荷匹配模板合成非硅介孔材料举例

目标产物	无机前驱物	表面活性剂	介观相结构	合成路线
WO_3	$(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$	(CmTMA)Br	层状，六方	S^+I^-
Sb_2O_3	$K[Sb(OH)_6]$	(CmTMA)Br	层状，六方	S^+I^-
$AlPO_4$	$Al(O_iPr)_3$；H_3PO_4	(CmTMA)Cl	层状	S^+I^-
FeO	$FeCl_2\cdot 4H_2O$	$C_{16}H_{33}OSO_3H$	层状	S^-I^+
PbO	$Pb(NO_3)_2$	$C_{16}H_{33}OSO_3H$	层状，六方	S^-I^+
MgO	$Mg(NO_3)_2$	$C_{12}H_{25}OPO_3H_2$	层状	S^-I^+
CoO	$Co(NO_3)_2$	$C_{12}H_{25}OPO_3H_2$	层状	S^-I^+
$Zn_2P_2O_7$	$Zn(NO_3)_2$；H_3PO_4	(CmTMA)Br	层状	$S^+X^-I^+$
Al_2O_3	$Al(NO_3)_3$	$C_{12}H_{25}OPO_3H_2$	层状	$S^-M^+I^-$
V_2O_5	CTAV	(CmTMA)Cl	六方	S^+I^-

首次成功地合成具有稳定结构的过渡金属氧化物是 Antonelli 和 Ying 等人利用改进的溶胶-凝胶工艺合成了具有六方结构的介孔 TiO_2。他们以乙醇钛为金属源，以带磷酸基团的阴离子表面活性剂为模板剂，同时用乙酰丙酮作为螯合剂来抑制钛醇盐的剧烈水解，合成了热稳定温度高于 300℃、比表面积大于 200 m²/g 的稳定六方相 TiO_2 分子筛。

类似于氧化硅介孔材料，通常非硅介孔材料的合成也需要表面活性剂的参与，起模板或导向作用。此外以纳米孔结构材料为"模子"的硬模板法来合成非硅体系的介孔材料最近受到了极大的关注，下面分别就这两方面的合成技术进行介绍。

8.1.1 表面活性剂技术

表面活性剂技术是指利用各种不同的表面活性剂，如阴离子、阳离子、中性及两性表面活性剂等作为结构导向剂，通过表面活性剂的液晶导向作用，或者有机－无机分子之间相互作用自组装形成有序介孔结构材料。其中利用结构导向剂的配位原子诱导无机前驱物自组装是成功合成具有稳定结构非硅介孔材料的典型工艺之一。

Antonelli 和 Ying 等人首次用配位体辅助模板机理成功地合成出了具有稳定六方结构的 Nb_2O_5 和 Ta_2O_5 的介孔分子筛材料。它们靠中性表面活性剂（如长链烷胺）的极性基团与 Nb 或 Ta 醇盐前驱体之间形成亲合力强的 N-金属共价键作用形成稳定的有序介孔结构。用这种合成方法可以推广到其他介孔过渡金属氧化物，所使用的表面活性剂的亲水基团可以是中性、两性，也可以是阳离子型或阴离子型的表面活性剂。该机理认为表面活性剂的极性基团可以在无机源前驱体水解之前与之先形成亲合力强的 N-金属共价键作用，形成有机-无机胶束聚集体，然后在一定条件下，进一步水解缩聚形成稳定的有序介孔相结构，其合成过程示意图见图

11.3-24。在合成中水的使用是关键参数，在反应体系中水不仅作为溶剂同时也是反应剂，用以促进表面活性剂的自组装和有机醇盐的水解和缩聚。用这种方法通过调整金属与表面活性剂的比率还可以控制介孔相的结构。例如控制表面活性剂与 Nb 醇盐的不同摩尔比可以合成如同 M41S 家族不同孔结构的介孔氧化铌材料，如表 11.3-7 所示。

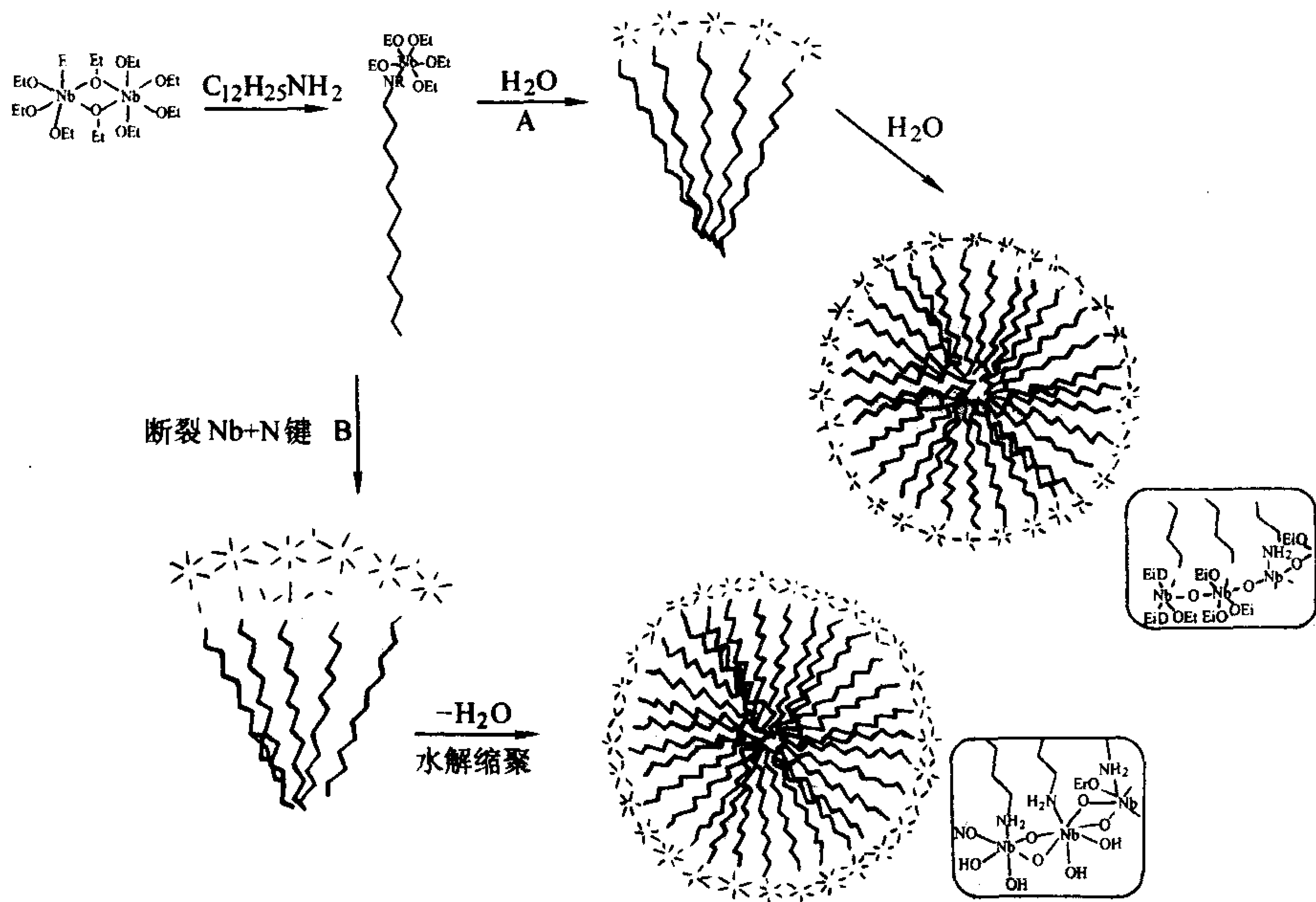


图 11.3-24　配位体辅助模板途径合成示意图

表 11.3-7　氧化铌分子筛的介晶相

名称	介观相结构	空间群	参数
Nb-TMS1	六方	P6mm	[表面活性剂]/[Nb] < 1.25
Nb-TMS2	六方	$P6_3/mmc$	[表面活性剂]/[Nb] = 1.5
Nb-TMS3	立方	$Pm\bar{3}n$	[表面活性剂]/[Nb] = 1
Nb-TMS4	层状	P2	[表面活性剂]/[Nb] = 2

此外，还有以中性长链烷胺作为表面活性剂，依靠氢键作用，通过中性模板途径也相继成功地合成了 ZrO_2、SnS_2、SnO_2、TiO_2 等有序介孔材料。Bagshaw 等用聚环氧乙烯作模板剂，通过配位体辅助模板途径合成了比表面积大于 400 m^2/g，孔径分布窄，热稳定性高的氧化铝有序介孔材料。Holland 等人报道了以金属醇盐为前驱体，聚苯乙烯乳胶液为模板剂，通过煅烧或用四氢呋喃/丙酮混合物萃取，可得到有序度高，无定形或结晶相的介孔甚至大孔无机氧化物如 Zr、Ti、Al、W 等氧化物或磷酸盐。一般认为，中性模板能较容易地在低温下被溶剂所萃取，因此这一方法颇具前景。

近年来，以聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物［$HO(CH_2CH_2O)_a(CH_2CH(CH_3)O)_b(CH_2CH_2O)_aH$］（简写 PEO）为结构导向剂合成稳定相非硅体系介孔材料也多见报道。目前已经合成出如 ZrO_2、TiO_2、Nb_2O_5、WO_3、SnO_2、HfO_2、Ta_2O_5 等多种过渡金属氧化物以及如 $SiTiO_4$、$ZrTiO_4$、ZrW_2O_8 等一些复合物。由于这种共聚物分子量较大，疏水链较长，因而可得到较大孔径（最大可达 14 nm）的介孔相。用这种方法合成的介孔材料，其无机墙体厚度较大，且呈半结晶状态，因此热稳定性较高。一般认为其合成的机制是通过共聚物物种的自组装，靠氧乙（丙）烯基团与无机离子通过弱的配位键络合作用形成。

目前利用表面活性剂技术合成的部分非硅体系介孔材料列于表 11.3-8。总的来说，该技术合成的材料具有如下一些特点：①在合成条件下，所选用的无机物前驱体必须具有合适的反应活性，并具有足够高的缩聚可扩展倾向，使得在除去模板剂时不至于造成骨架的塌陷，另外，所选用的无机物和表面活性剂之间要有一定的相互作用，即有机－无机之间需要有存在库仑力、氢键作用或亲水－憎水作用才能促使介观结构的形成；②无机前驱体的选择多样化，适合于不同反应体系，例如钛的有机醇盐和钛的无机盐均可以用于介孔氧化钛的合成，但钛的醇盐一般需要加入少量的螯合剂来抑制钛醇盐的剧烈水解，而无水氯化钛一般适合在无水体系中使用；③材料的热稳定性与水热稳定性不高，有时需要进行一些后续处理来提高它的热稳定性；例如通过合适浓度的磷酸进行后处理，在骨架中引入少量磷氧基团，可以大大提高介孔氧化锆的稳定性，通过掺杂少量的钛及钇元素也可以增加介孔氧化锆的热稳定性，但是大多数的硫化物介孔材料的模板一经去除，孔道即坍塌；④材料的有序程度一般不如硅基材料，这主要是因为金属离子的水解难以控制，很难找到合适的无机前驱物在有机-无机界面上自组装，并且非硅体系组成的无机网络的缩聚能力远远不及硅源材料，导致骨架无法完全交联。

表 11.3-8　以表面活性剂技术合成的非硅介孔材料举例

非硅介孔材料	前驱物	表面活性剂	介观相结构
Sb_2O_5	$K[SbOH_6]$	$C_{18}H_{37}(CH_3)_3NBr(C_{18}TABr)$	立方(Ia3d)
SnO_2	$SnCl_4$	AOT	六方
Pb_2O_5	$Pb(NO_3)_2$	$C_{16}H_{33}SO_3H$	立方/六方
ZrO_2	$ZrOCl_2\cdot 8H_2O$	羧甲基三甲基铵氢氧化物	六方
ZrO_2	$Zr(SO_4)_2\cdot 8H_2O$	C_{18}BDTAC	立方(Ia3d)
ZrO_2	$Zr(SO_4)_2\cdot 4H_2O$	C_nTABr, $n = 16, 18, 20$	六方

续表 11.3-8

非硅介孔材料	前驱物	表面活性剂	介观相结构
TiO_2	$TiCl_4$	块状共聚物	立方
TiO_2	$Ti(OPri)_4$	$C_{12}H_{25}OPO_3H_2$	六方
TiO_2	$Ti(OEt)_4$	$C_{16}TACl$	六方/层状
Hf_2O_5	$HfCl_4$	$C_{18}TABr$	六方
Ta_2O_5	$Ta(OEt)_5$	$C_nH_{2n+1}NH_2, n=12,18$	六方
Nb_2O_5	$Nb(OEt)_5$	$C_nH_{2n+1}NH_2, n=12,18$	六方/立方/层状
Nb_2O_5	$Nb(OEt)_5$	$C_{14}H_{31}N$	六方
Al_2O_3	$Al(NO_3)_3\cdot 9H_2O$	$C_{12}H_{25}OSO_3Na$(SDS)	六方

8.1.2 非水体系"酸碱对"合成技术

如前所述，由于非硅材料自身的特点，稳定性好且有序度高的非硅体系介孔材料的合成难度较大。最近 Zhao 等提出了一个在非水体系中"自我调节"酸度来控制合成介孔分子筛材料的"酸碱对"概念，即考虑到无机-无机物种间的相互作用，通过两种或多种无机物的酸碱反应产生合适的溶胶前驱体，并且改变无机前驱物的酸碱性和配比可以调节介质和溶胶的大小。在选择可能的酸碱对时，金属、非金属源的酸性碱性差别越大，越能有效地组成介孔材料，如图 11.3-25 所示。应用这种新的合成路线，他们成功地合成了一大批有序度高，稳定性好的金属磷酸盐、混合金属氧化物、混合金属磷酸盐和金属硼酸盐等介孔材料。如具有 p6mm 对称的 AlPO、TiPO、NbPO、ZrPO、CePO；三维体心立方 Im3m 的 TiPO、NbPO、ZrPO；三维六角 $P6_3$/mmc 的 AlPO、TiPO、NbPO；三维立方 Ia3d 的 TiPO 以及层状相结构的 AlPO、TiPO 等。另外还可将高度有序的介孔金属磷酸盐调制成各种所需的形貌如 AlPO 薄膜、TiPO 单片、ZrPO 纤维、按模板复制的介孔 NbPO、有机大孔 TiPO 棒状和脊椎状组织和介孔大孔 ZrPO 膜等。其中具有 Im3m 和 $P6_3$/mmc 对称的金属磷酸盐以及用三嵌段共聚物合成具有 Ia3d 对称的 TiPO 是首次报道。这种"酸碱对"合成技术的核心是在引入无机前驱物的同时控制反应体系达到适当的酸性。由于"酸碱对"溶胶前驱体是通过酸碱匹配反应获得，因此各种无机前驱物之间可以形成牢固的短程化学键，并且各种无机离子在墙体中均匀分布，可以大大提高所合成材料的热稳定性。例如，由这种技术合成的介孔 $TiPO_4$ 可以稳定到 800℃，$AlPO_4$ 可以稳定到 900℃以上。

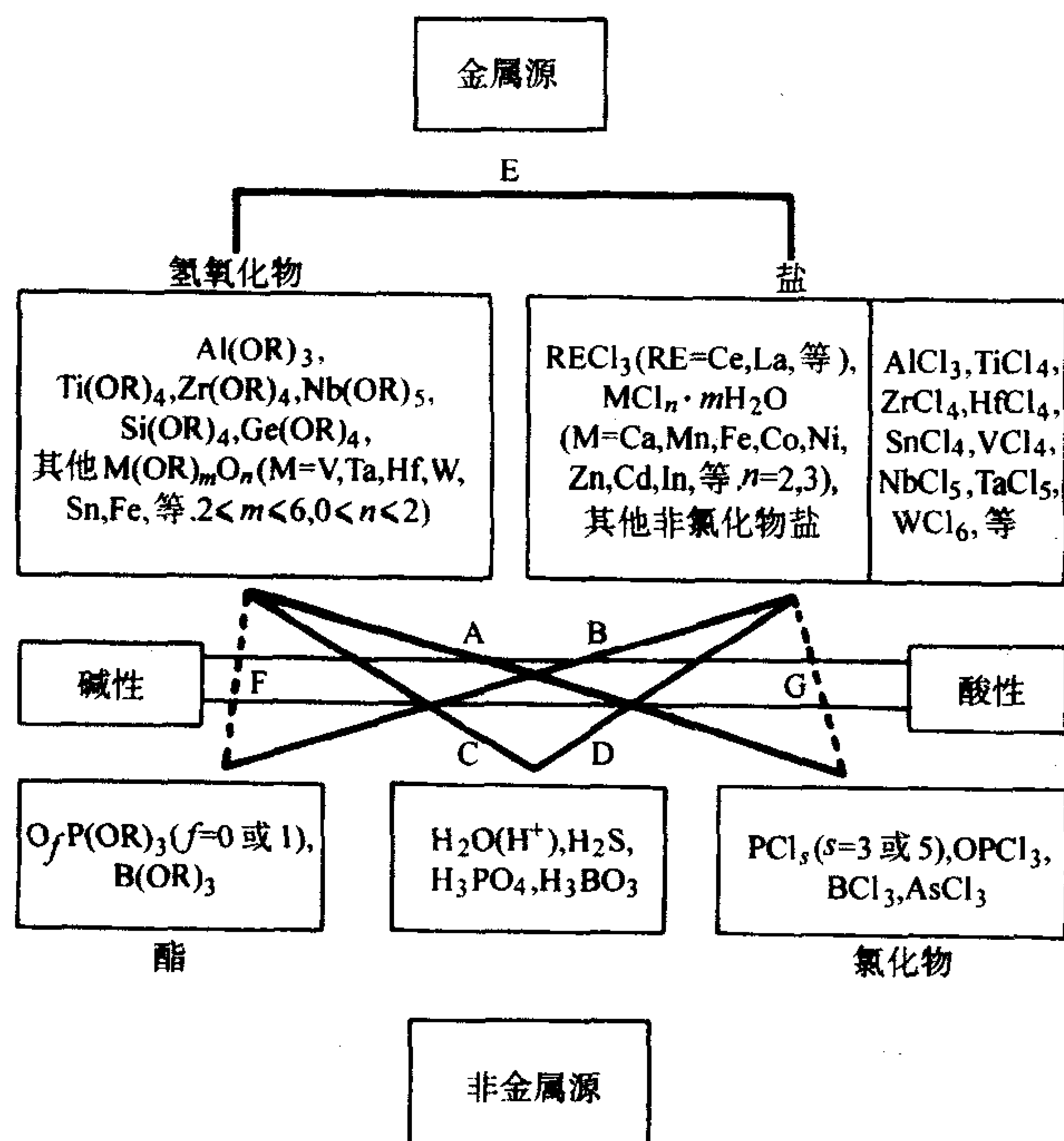


图 11.3-25 "酸碱对"匹配图

8.1.3 硬模板技术

与以两亲表面活性剂分子导向作用下合成介孔结构材料的表面活性剂技术不同，硬模板技术采用介孔分子筛的有序孔道作为模板，使组装于其中的"客体"可以复制"主体"原有结构，产生其反相拓扑结构。

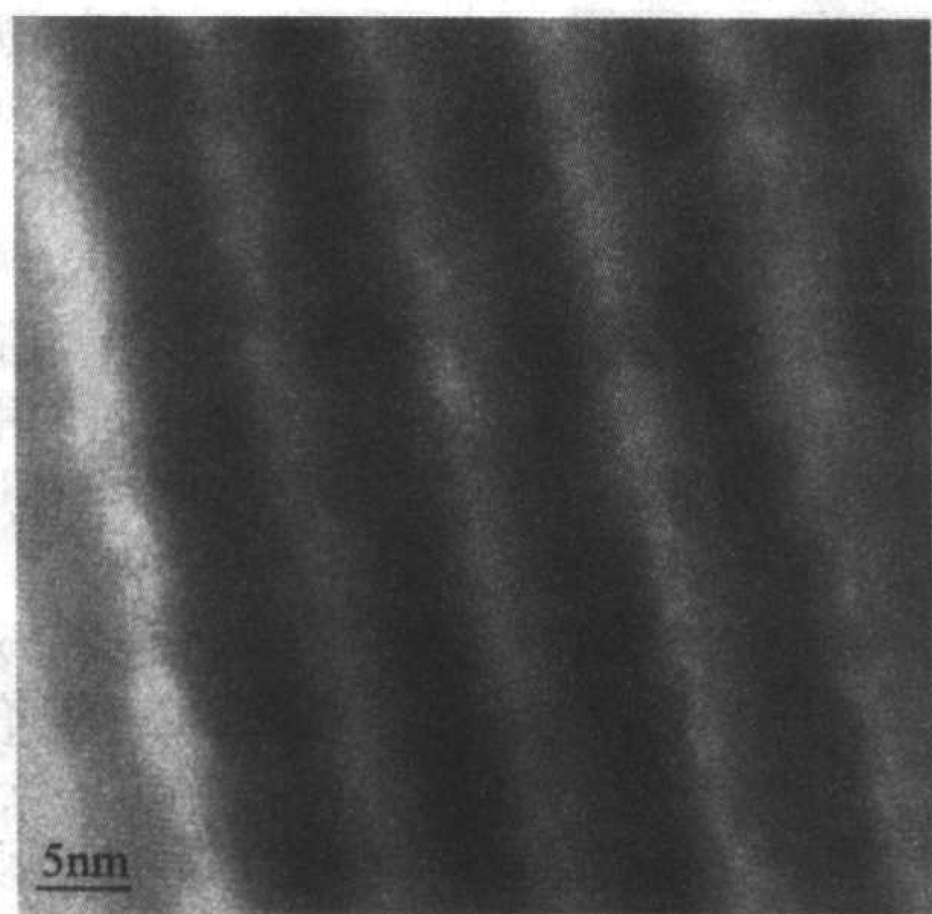
硬模板法合成高度有序的介孔或介观结构的目标产物，必须考虑几个必要条件：①模板必须具有一定的孔结构使得目标产物在除去模板以后保持一定的交联，不至于发生坍塌，在以介孔氧化硅为模板的时候，必须是孔道有交联的介孔材料才能作为模板使用，如立方相、三维六方及具有孔道交联的二维六方等，常规二维六方结构的 MCM-41 不具有交联特性，因而不能用作硬模板，但是墙壁具有微孔交联的 SBA-15 却可以用作硬模板，而得到碳、氧化物等复型结构的产物；②模板必须有一定的稳定性，不会在合成过程中发生大的破坏，作为模板使用的介孔材料具有在合成过程中能达到的热稳定性，而且不会在合成过程中和目标产物发生剧烈的化学反应而破坏了介孔材料的有序结构；③模板的孔道要被前驱物基本装填满，而且在加热得到目标产物的时候体积收缩要尽量小；④模板可以在不破坏目标产物的情况下比较容易的除去，而且应该能彻底除去，以便得到纯净的目标产物。

Tang 等用两步硬模板的方法合成了一系列的非硅基介孔材料：第一步，他们用无序的氧化硅介孔球为硬模板合成了介孔碳，然后又用这种介孔碳为硬模板反向合成 Al_2O_3、TiO_2、ZrO_2、$ZrPO_4$ 等介孔材料。因为第一步所用的介孔氧化硅球为无序的，所以最后他们得到的碳及以碳为模板合成的产物均为无序的介孔材料。

应用碳硬模板的思路，T. Katou 等人将合成的介孔 Nb-Ta 氧化物装填了碳以后，加热晶化，除去碳后，得到了墙体晶化的 Nb-Ta 氧化物介孔材料。Zhao 等人利用一步纳米浇注的方法合成了不同介观结构的 In_2O_3 纳米棒阵列，这种 In_2O_3 纳米阵列不仅具有介观的有序结构，而且还具有原子尺度的有序结构，每一个颗粒都具有单晶结构，如图 11.3-26 所示。这种一步合成方法首先制备出含有前驱物/表面活性剂/氧化硅介孔块体，然后在煅烧表面活性剂的过程中，实现了模板合成。最近，他们又利用简单的一步或两步组装的方法，以不同的有序介孔材料为硬模板合成了有序介孔氧化物材料，包括 Co_3O_4、In_2O_3、MnO_x、NiO 等。他们选用以微波消解的方法去除了表面活性剂的有序介孔材料 SBA-15、FDU-5 等为硬模板，采用硝酸盐为金属氧化物前驱体，通过液相移植的方法将前驱物装填到孔道中去，然后加热得到目标氧化物，除去氧化硅模板，得到了高度有序的纳米棒阵列。R. Ryoo 等人以类似于 MCM-48 的立方相 KIT-6 为模板，以氯化铈为前驱体合成了氧化铈介孔阵列，这种材料具有高达 198 m^2/g 的 BET 比表面积和高的热稳定性，期望会在催化领域中得到应用。同时他们还以不同的氯化物为前驱体合成了 ZrO_2、SnO_2 等有序介孔阵列。

硬模板法还可以扩展到金属介孔结构的复制，R. Ryoo 等以立方相介孔材料 MCM-48 为模板，将前驱物 $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ 液相移植到介孔孔道中，Pt 的含量相对于氧化硅质量为 30%~60%，在 H_2 中还原得到金属 Pt，除去氧化硅后，得到了介孔 Pt 纳米阵列。MCM-48 的孔道被认为是一种双连

续的双螺旋结构，两套孔道结构属于手性对称，而且这两套孔道互不联系，XRD 和 TEM 显示了复制的金属 Pt 可能存在手性，也就是说 Pt 可能在一套孔道中被复制。他们认为这种手性复制源于成核时的 Pt 纳米颗粒存在一套孔道中，通过自催化过程，合成的 Pt 网络就成为单孔道手性复制，如图 11.3-27 所示。



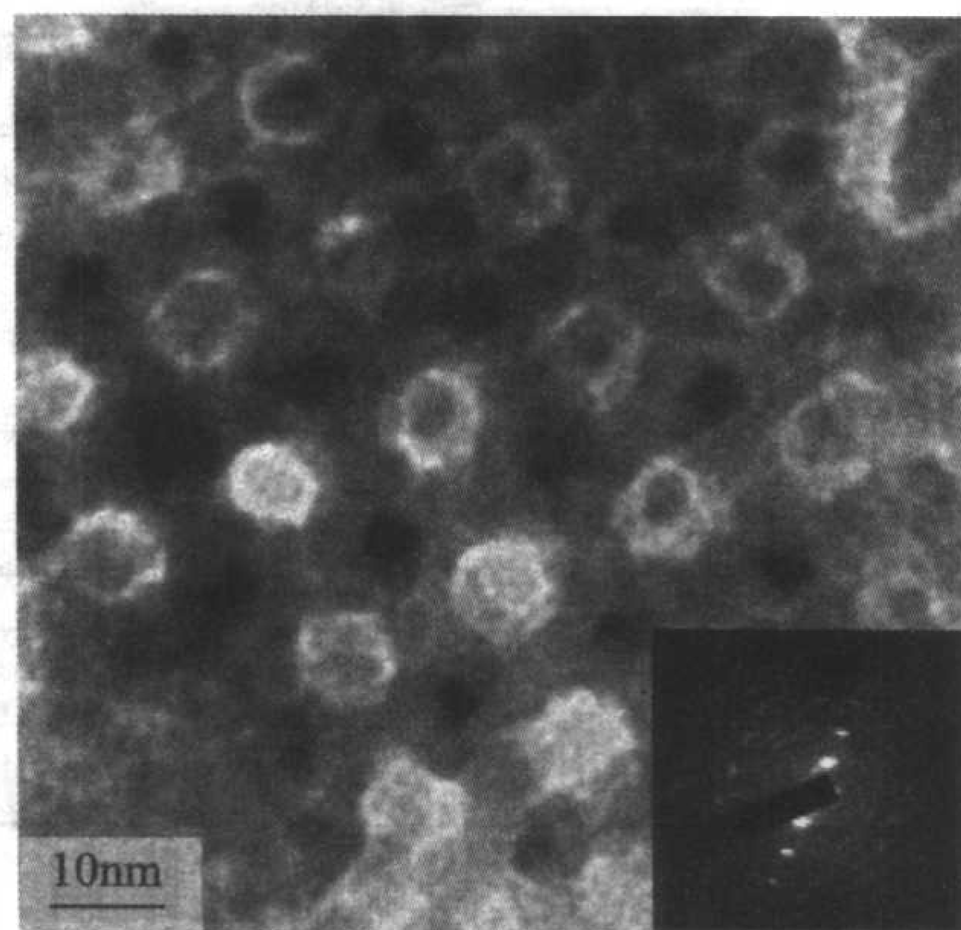


图 11.3-26 一步法合成的具有 Ia3d 对称性的介孔 In_2O_3 纳米阵列的 TEM 照片及其电子衍射图谱

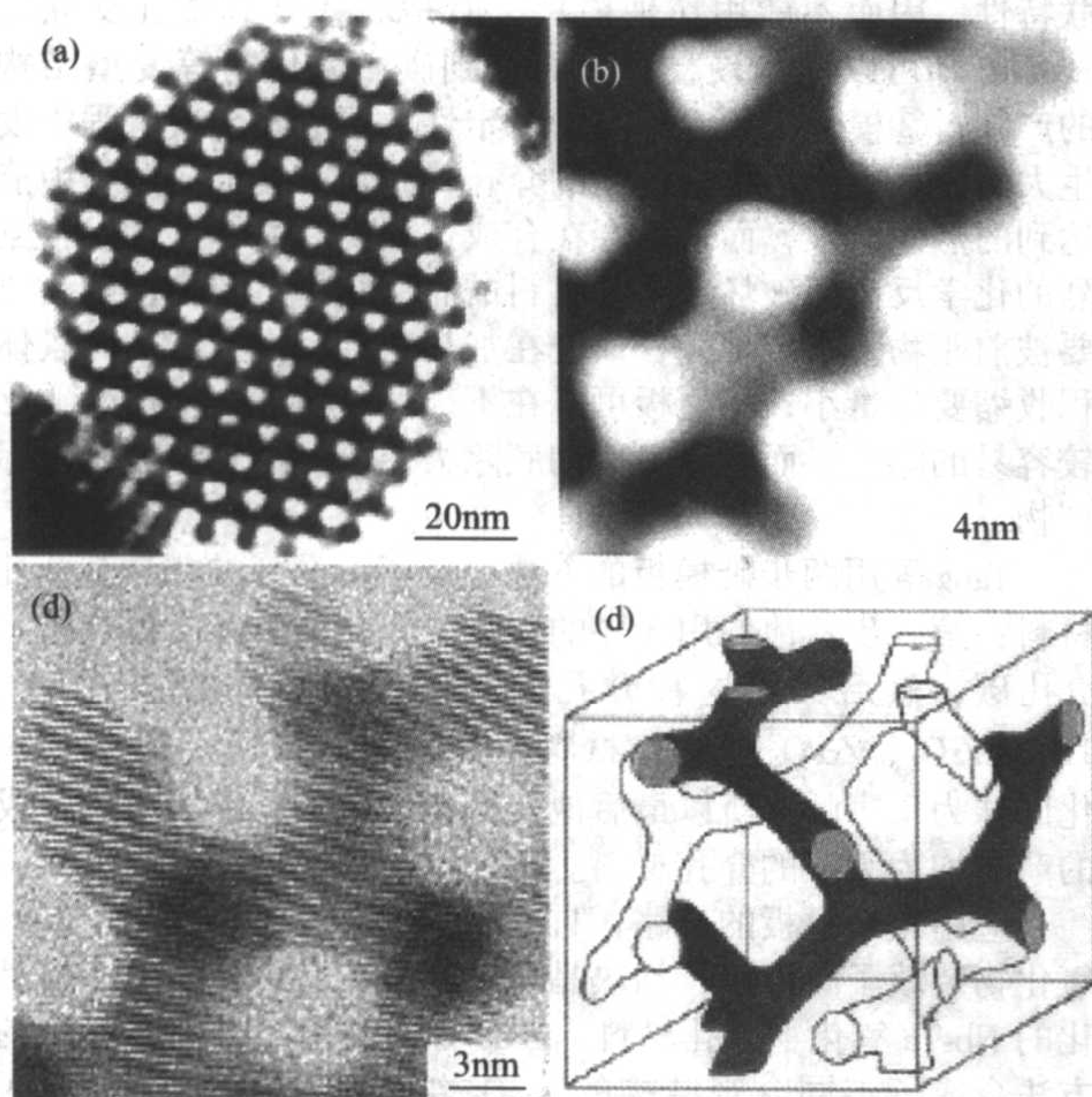


图 11.3-27 Ia^3d 介孔结构示意
（a，b，c）金属 Pt 介孔结构的透射电镜照片；
（d）立方相 Ia3d 介孔结构示意图
黑色部分为单孔道手性复制的金属 Pt 网络示意图

硬模板不仅扩大了不同介孔及介观结构材料的合成，而且由于合成的纳米结构的稳定性较好，骨架结构容易观察，可以大大推动对介孔材料本身结构的研究。可以预见，随着硬模板法的日趋成熟，最近一段时间合成的介孔氧化物等，亦可能被用来作为模板，用于合成其他新结构的先进材料。

8.2 非硅介孔材料的研究现状

过渡金属原子由于存在着不同的氧化态，因而过渡金属氧化物可能具有比硅铝材料优异的性能，例如，电磁、光电以及催化性能，特别在固体催化、光催化、择形分离、微型电磁装置、光致变色材料、电极材料、信息储存等领域存在诱人的应用前景。同时由于价态与氧化态的多样性也决定了过渡金属氧化物有序介孔结构的合成难度较大，结构多不稳定。

有序介孔氧化锰是近年来研究的热点，由于它出色的阳离子交换能力、分子吸附性能以及在电化学、磁性能方面的优异特性，使它在氧化还原催化、分子筛、锂电池阳极材料、磁性材料等方面的应用十分引人注目。Tian 等报道了一种具有半导体特性的六方及立方相介孔结构的氧化锰（MOMS）材料，它具有微晶 Mn_2O_3、Mn_3O_4 及 MnO_6 等多价态氧化物组成的无机骨架，因而热稳定性特别高（达 1 000℃）。

纳米氧化钛在多相光催化反应中，以其无毒、催化活性高、氧化能力强、稳定性好而成为最常用的光催化剂。自首次成功合成稳定介孔氧化钛以来，介孔氧化钛的各种合成途径及应用研究备受关注。D.M.Antonell 首次用所谓的改进配位体辅助模板途径合成出不含磷酸基团的介孔氧化钛，其比表面积达到 700 m^2/g，孔径为 3 nm，但材料的有序性较差。D.J.Jone 等人将钛源在磷酸溶液中与长链烷基阳离子表面活性剂反应合成出介孔相的磷酸钛，用酸醇溶液萃取除去有机物后，其表面积高达 740 m^2/g，并且认为磷酸基团的存在有利于热稳定性的提高和表面酸性位的增加。可以预测，随着稳定性高、比表面积大的有序介孔 TiO_2 的成功合成，介孔 TiO_2 在光催化等方面的作用将更引人注目。

氧化铝由于其高的热稳定性、化学及机械稳定性以及价格低廉等特点，因而是常用的工业催化剂及催化剂载体。介孔氧化铝由于具有高的比表面积以及孔径分布窄、大小可裁剪等特性，可能在催化领域发挥更大的作用而一直是非硅体系介孔材料研究较为活跃的领域。Davis 等人在 1996 年首次成功合成出热稳定性达到 800℃、平均孔径 2 nm、比表面积 710 m^2/g 的介孔氧化铝材料。Cabrera 等以长链烷基阳离子表面活性剂为模板，通过自组装过程，合成出热稳定性高达 900℃的介孔氧化铝，并且孔径大小通过调整反应物的摩尔比从 3.3～6 nm 可调。除了纯的介孔氧化铝，氧化铝与其他氧化物混合体系的多孔材料也是近年研究的热点，如铝-钇氧化物、铝-锆氧化物等。

微孔磷酸铝（$AlPO_n$）是一种广泛用作催化剂及催化剂载体的晶体材料。Sayari 等首次以长链烷胺为表面活性剂，通过液晶模板途径合成出具有层状结构中间相的介孔磷酸铝，但是这种层状介孔相结构热稳定性较差，除去表面活性剂后，其介孔结构即坍塌。Kimura 报道了以 C_{12}TMCl 作模板剂，用1,3,5-三异丙基苯作辅助有机添加剂，经 600℃热处理后，合成了比表面积大于 700 m^2/g，孔径范围在 1.8～3.9 nm 的六方介孔 $AlPO_n$ 材料，并研究了该介孔材料的吸附性能。除了磷酸铝，包括钨酸铌、磷酸铝镓、钒磷酸铝、钴磷酸铝等具有高比表面积及阴离子交换性能的磷酸盐的合成及应用研究也有报道。

金属硫化物是重要的半导体材料，这些介孔相结构材料

的合成对研究其特殊的物理性质并寻求在半导体器件、光电器件等方面的应用具有重要的理论和实际意义。目前，已经合成出具有介晶相结构的硫化物包括 CdS、ZnS、SnS_2、GeS 等。特别是以中性表面活性剂为结构导向剂合成的具有超晶格结构的 CdS 半导体介孔材料已经在荧光、薄膜电致发光装置、吸收及传感器应用等方面显示出卓越的性能而备受注目。

此外，还有 CeO_2、HfO_2、V_2O_5、Ga_2O_3、SnO_2 等众多介孔结构氧化物材料的合成研究报道。短短的几年间，非硅组成的介孔材料的合成研究取得了显著的进展，但对于它的研究还需不断深入。

9 介孔碳分子筛材料

多孔碳材料因为其特有的性质，如高的比表面积、大的孔容量、化学惰性和机械稳定性，因此在现代科技领域有着广泛且重要的用途，例如水和空气的净化、气体分离、催化及纳米电子器件等方面，近年来一直受到极大的关注。自1999年韩国科学家 Ryoo 等首次报道了以 MCM-48 为模板成功合成介孔碳分子筛以来，这种新型介孔碳材料由于具有极高的比表面积、有序的孔道排列以及具有与硬模板相反的介观拓扑结构一开始就引起了研究者浓厚的兴趣，人们有理由相信介孔碳材料将在大分子吸附、色谱分离、超级电容器及锂电池等应用中，具有比多孔碳材料更好的性质。因此我们特别把它单独列出来讲述。

介孔碳材料的合成，一般应选择三维交叉孔道的分子筛作模板剂，但由于二维孔道的 SBA-15 的孔壁上有很多无序分布的微孔，因此也可以用作复制稳定结构介孔碳的硬模板。碳的前驱体可以是蔗糖、糠醇和酚醛树脂，将一定量的碳前驱体填充到二氧化硅有序孔道中，用硫酸作催化剂加热，使碳前驱体发生热解碳化而沉积在分子筛的孔道内，然后用氢氧化钠或氢氟酸溶除去二氧化硅就得到了有序的介孔碳，其合成示意图见图 11.3-28。Ryoo 等用 MCM-48 为模板剂，首先合成出了具有立方 $I4_132$（或更低对称性）结构的有序介孔碳分子筛 CMK-1，这种碳材料具有高达 1 500 ~ 1 800 m^2/g 的比表面积和 0.9 ~ 1.2 cm^3/g 的孔容量。后来他们又用立方孔穴结构的 SBA-1 分子筛为硬模板，合成了 CMK-2；用 SBA-15 为模板时，可以得到两种不同结构的介孔碳材料，一种是碳前驱物完全充满 SBA-15 孔道而形成的具有二维六角排列的碳纳米棒阵列 CMK-3；另一种只是在 SBA-15 的孔道内壁沉积上一定厚度的碳，除去二氧化硅无机墙壁后得到同样具有二维六角排列的碳空心管阵列 CMK-5。图 11.3-29 为这几种介孔碳材料的电镜照片图。



图 11.3-28 Nanocasting 机理合成介孔碳示意图

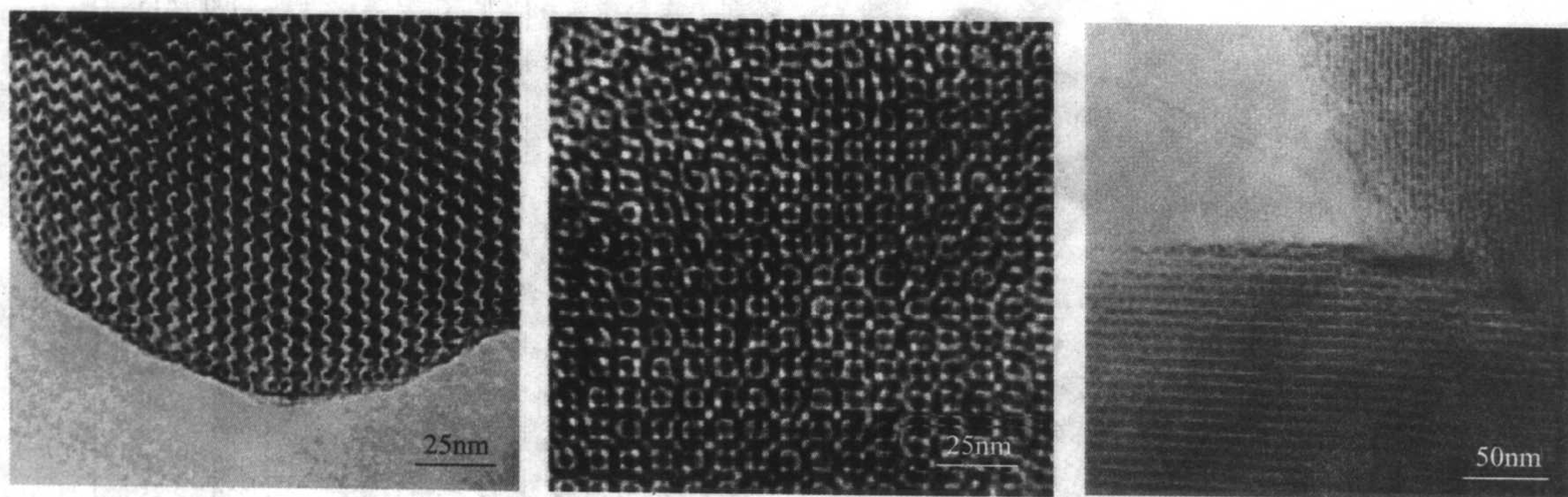


图 11.3-29 有序介孔碳分子筛 CMK-1 沿 111 方向（左）、CMK-2 沿 100 方向（中）和 CMK-3 垂直于孔道方向（右）的 TEM 图

作为一种新开发的材料，介孔碳分子筛不仅可能替代一般的多孔碳材料作为电极和催化载体，而且由于碳容易通过焙烧除去，也可以作为合成其他介孔材料的二次硬模板。最近，Schüth 等利用 CMK-3 为模板成功地合成出有序度很高的介孔氧化硅材料，这证明了介孔碳分子筛同样可以作为硬模板合成别的一般条件下不易制得的介孔材料。鉴于碳材料亲油特性和氧化硅的亲水性，这就大大拓宽了硬模板和前驱体的选择。J. Yu 等人利用介孔碳分子筛 CMK-1 反向复制了一种不同于原来氧化硅模板（MCM-48）的介孔氧化硅材料 HUM-1，他们的研究发现这种新型的介孔材料具有立方 $I4_1/a$，这就说明以介孔碳分子筛为模板可能会合成以常规表面活性剂为软模板不能合成的新型结构材料。

另外如果采用的硬模板剂具有规整的外观形貌，则可以得到形貌可控的介孔碳分子筛。余等用有序的 SBA-15 纳米棒为硬模板合成了形貌可控的有序介孔碳纳米棒。

最近，Ryoo 等又报道了一种有序纳米管状阵列的介孔碳分子筛，这种新型的材料具有两种介孔结构——介孔氧化硅墙体去除后留下的孔和管内的孔，并且它具有 1 800 ~ 2 500 m^2/g 的超高比表面积和 1.2 ~ 1.6 cm^3/g 的孔容量。S. Che 和 R. Ryoo 等两个研究小组分别以不同的立方 Ia3d 结构的介孔氧化硅材料为硬模板合成了立方相的有序介孔碳纳米管阵列。表 11.3-9 列出了几种常见的介孔碳材料的合成情况，图 11.3-30 为利用不同模板合成介孔碳材料的示意图，特别注意到以二维六角（P6mm）介观结构的 MCM-41 为模板时，不能得到有序排列的介孔碳材料。

表 11.3-9 各种介孔碳分子筛材料的合成举例

名称	组装方法	模板	碳源	催化剂
CMK-1	液相	MCM-48	蔗糖	硫酸
			糠醇	氧化铝
CMK-2	液相	SBA-1	蔗糖	硫酸
CMK-3	液相	SBA-15	蔗糖	硫酸
			糠醇	氧化铝
	气相	SBA-15	糠醇	对甲苯磺酸
CMK-3G	气相，高压釜	SBA-15	萘嵌戊烷	氧化铝
	液相	SBA-15	沥青	
CMK-5	液相	SBA-15	糠醇	氧化铝
	CCVD	SBA-15	乙烯	Co
NCC-1	液相	SBA-15	糠醇/TMB 溶液	氧化铝

最近的研究表明，有序介孔碳分子筛材料在能量存储、客体颗粒装载及分离与净化中显示了良好的效果。

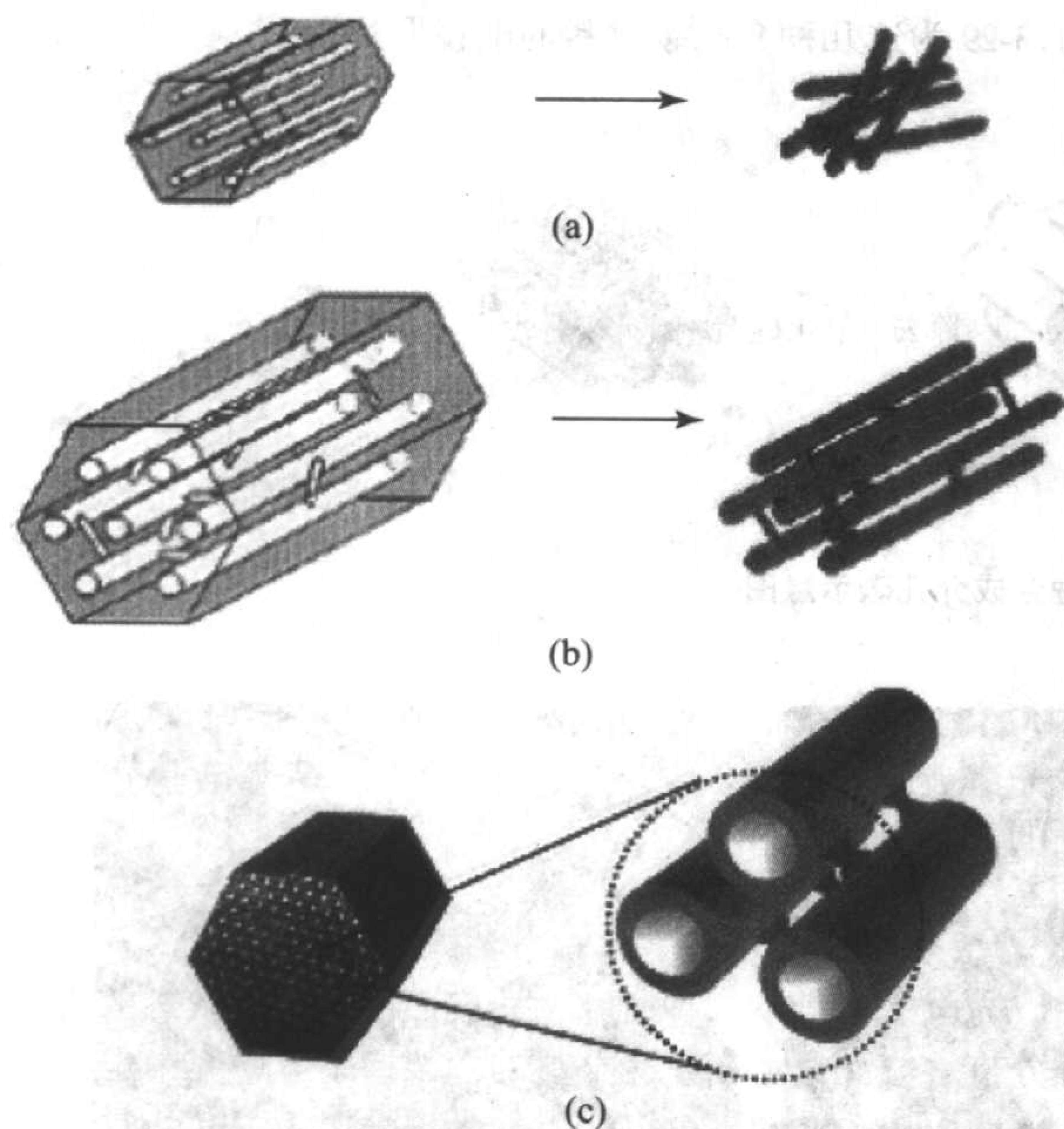


图 11.3-30 碳纳米管
(a) 以介孔 MCM-41 为模板合成的碳纳米管阵列；(b) 以 SBA-15 为模板合成的碳纳米管阵列；(c) 以 SBA-15 为模板合成的碳纳米管阵列

10 介孔与介孔主客体材料的表征手段

由于介孔材料在催化、分离、微反应器、微电极、传感器等高新技术领域显示出巨大的应用价值，因此人们利用各种现代技术包括 XRD、TEM、物理吸附、UV-DRS、NMR、ESR、XPS 等对介孔材料进行了详细表征。

10.1 X 射线粉末衍射（XRD）分析

这是表征介孔材料有序孔道结构最直接、最有效的方法之一。有序介孔材料其最显著的特征之一是孔道呈周期性有序排列，并且大多数的介孔材料其骨架结构呈非晶状态，有序孔道结构的周期性较长，晶胞参数较大，因此 XRD 的衍射峰都出现在较低的角度（一般 2θ 角 0.8°～7°），这样小角度 XRD 衍射谱的测量要十分细心。一般需要窄的狭缝宽度、较低的 X 光功率和较慢的测量速率，否则容易出现人造的衍射峰。利用 XRD 衍射谱判断已知的相结构，相对比较简单。图 11.3-31 列出了三种典型介孔结构的 XRD 谱。通过比较 XRD 谱和 d 值，一般可以简单地判断已知的物相。但从 XRD 谱图来判断新的介孔物相是一项艰巨的工作，因为除小角 XRD 的误差外，介孔材料 XRD 的衍射峰往往很少，出现少于三个衍射峰是正常的。这样从介孔材料 XRD 衍射谱指标化来定出空间群，还是相当困难的。一般需要从高质量介孔材料的 XRD 衍射峰再参照表面活性剂的液晶相 XRD 谱图，给出一定空间群的信息，同时结合高分辨 TEM 表征结果，来理解新型介孔材料结构是十分必要的。另外从 XRD 的峰宽和相对强度可以粗略地判断介孔材料的质量和有序性。但需要注意的是 XRD 的相对强度与测量条件有相当大的关系，用它来比较介孔材料的周期性要特别谨慎。

随着对介孔材料研究的深入，X 射线吸收精细结构分析 EXAFS 以及 X 射线近边结构分析 XANES 等作为研究原子近邻结构的有力工具，也越来越多地用于介孔分子筛骨架化学配位环境的研究。

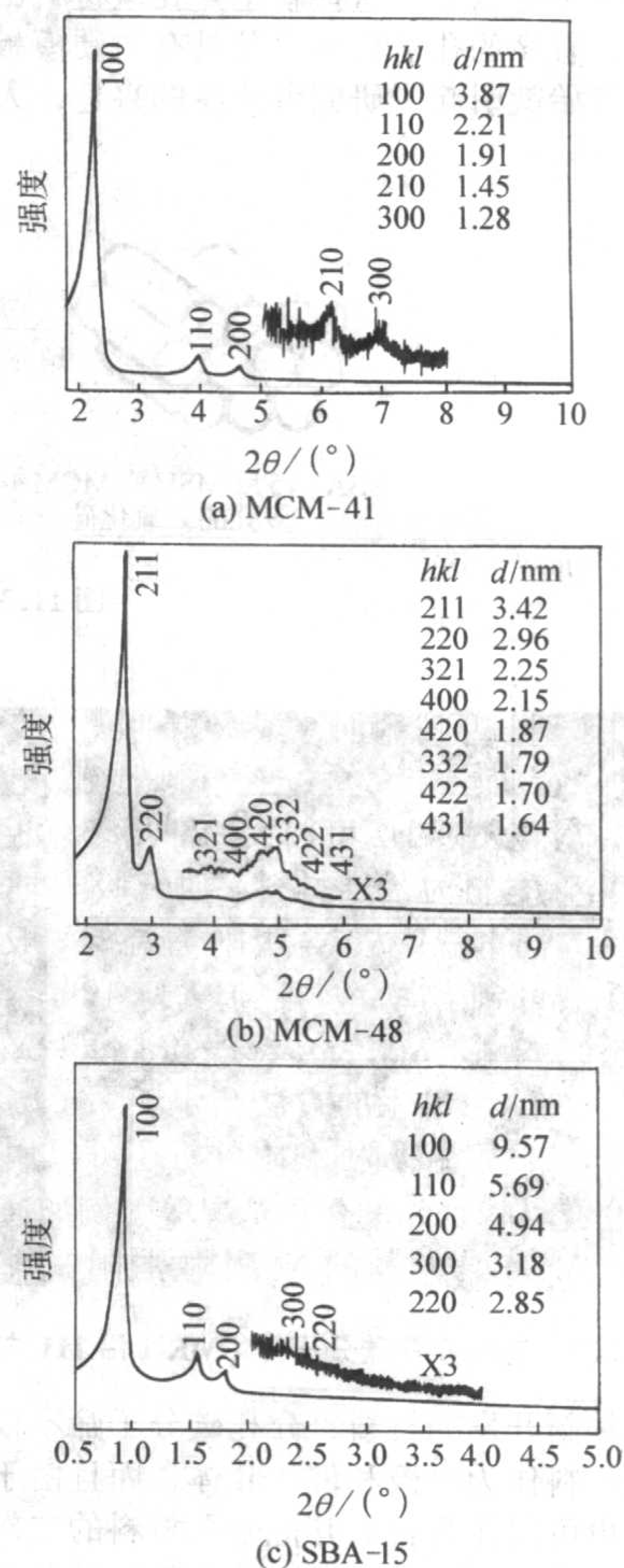


图 11.3-31 三种介孔材料（煅烧后）典型 XRD 图谱

10.2 电镜分析

电子显微镜是描述介孔材料空间结构、周期性、孔道形貌等最重要的现代化测试手段之一，除此之外高分辨电镜还能给出超结构、晶体微区、缺陷、微晶等信息。

通过高分辨透射电镜可以拍摄到介孔孔道排列的状况以及对应的选区电子衍射图谱，从而获得有关介孔材料具有六方相、层状相或是立方相结构的最有力证据。另外，还可以

从电镜中获得孔道排列发生畸变的信息，如出现无序结构、位错缺陷、指纹结构等，这可对介孔材料合成机理的研究提供证据，或者可了解到外来元素的掺杂引起的骨架结构变化。近年来，透射电镜更是在组装化学的研究中起十分重要的作用，因为它可以直接观察到孔道中组装的如团簇粒子、纳米线、纳米棒的存在。因此一般有关介孔材料发表的文献，大多数都带有 TEM 表征结果。但由于 TEM 测量较为复杂，人造的图像和错误地指认 TEM 图像也会经常发生。因此将 TEM 和电子衍射与粉末 XRD 衍射相结合来给出介孔材料信息是必要的，因为 TEM 只能给出局部周期性和结构信息，不能代表介孔材料的整体，而 XRD 会给出整体的信息。但由于介孔材料的 XRD 衍射峰很少，指标化较困难，因此用 TEM 直接解析介孔材料结构同样是非常重要的。日本科学家 Terasaki 在此方面做出了巨大的贡献，他和其合作者利用高分辨电镜，使用欠焦技术，测定了介孔材料的高质图像，结合 XRD 和 N_2 吸附等温线等测量结果，并创造性建立了用能量分布模型真正解析了几种三维结构的介孔材料，如 SBA-1、SBA-6、SBA-16 等介孔结构。

此外，还有扫描电镜、原子力显微镜等，它们可以进行样品表面形貌的观察，分析研究介孔材料的自组装过程等；另外，这些工具也是研究介孔薄膜材料的重要手段。

10.3 N_2 等温吸附-脱附分析

N_2 等温吸附-脱附分析是表征介孔材料孔结构最有效的工具之一。由吸附等温线的形状、滞后环和吸附量，可以判断孔结构的类型，如微孔、介孔、大孔圆柱形状、瓶形孔等等，也可以计算孔径分布、孔体积和比表面积。典型的介孔材料是 Ⅳ 型吸附等温线。吸附量变化越陡峭，表明孔径分布越均匀。介孔孔径一般应从吸附等温线的吸附分支计算出来，通过脱附曲线可以计算出瓶形孔径的窗口大小。一般通过滞后环的形状可以判断孔的结构类型，例如 MCM-41 或 SBA-15 具有柱状孔，因此窗口大小与介孔孔径相同，滞后环呈平行状 H1 型。从脱附曲线或吸附曲线分支算出来的孔径应该是一样的；而笼状立方介孔材料的窗口较小（一般小于 4 nm）所以应该出现 H2 型较大的滞后环。近年来，利用 SBA-15、MCM-41 材料为基础材料，研究吸附理论和其孔结构越来越受到人们重视。从 N_2 吸附等温线一般可以测定孔径上限为 300 nm 的孔结构材料，但实际上大孔径的测量误差太大，一般只能测定 100 nm 甚至 50 nm 以下的介孔孔径，大于 100 nm 一般使用压汞的方法测定。除了测定材料孔道结构的参数外，N_2 等温吸附-脱附分析还可以用于研究吸附外来分子与介孔结构之间的作用情况等，例如通过测定吸附有水、苯等的 MCM-41 材料的 N_2 吸附-脱附曲线，可以分析介孔材料表面的亲水性强弱及结构缺陷等。

10.4 固体核磁共振

固体核磁共振（solid state NMR）也是表征介孔材料的骨架结构的重要方法。由于介孔氧化硅材料由无定形骨架结构组成，其典型的 ^{29}Si-NMR 给出非常宽化的峰，由 Q^2 = Si(OH)$_2$、Q^3 = Si—OH 和 Q^4 = Si—O 构成，化学位移在 110×10^{-6}左右。通过 $Q^2/Q^3/Q^4$ 的比可以知道介孔材料表面硅羟基的多少，一般认为他们比值越小，热稳定性和水热稳定性较高。但有时也不完全，例如 SBA-15 由于无机氧化硅墙壁上有很多微孔，有许多表面羟基，与 MCM-41 相近，但水热稳定性（100℃水中煮沸）却比 MCM-41 高。

^{27}Al-NMR、H-NMR、^{13}C-NMR 也可以用于介孔材料的表征。一般可以知道是以四面体（一般出现在 50×10^{-6}附近）配位形式还是以八面体形式存在（一般出现在 0×10^{-6}附近）。利用 2D-NMR 可以用来考察介孔结构的形成机理和表面活性剂有机物种与无机物种之间的相互作用。

10.5 傅里叶变换红外（FT-IR）和激光拉曼（Raman）光谱分析

红外及拉曼光谱是获得介孔材料表面吸附物种的结构信息包括与骨架的成键及晶格振动等信息、化学环境变化以及进行分子识别等的有力工具。红外光谱已经在钛硅微孔分子筛中表征 Ti 是否进入骨架等问题的研究中得到广泛的应用。A.Stein 小组在进行氧化锰在 MCM-41 孔道组装的研究中，利用红外光谱分析得知锰盐与氧化硅表面的相互作用是由硅表面醇键的氢键而非共价键作用引起的。

激光拉曼是与红外相互补的分析手段，因为由光谱理论知道，只有伴有偶极矩变化的振动才有红外活性，而伴有极化率变化的振动则具有拉曼活性，因此拉曼光谱可以获得不出现在红外光谱的信息。近年来，运用激光拉曼来研究介孔骨架中金属物种的存在、与骨架键合及引起骨架化学环境变化等信息也有较多的报道。

10.6 反射紫外-可见吸收光谱（DR UV-Vis）分析

以高分散形式存在于介孔材料骨架中的金属物种与金属氧化物物种在 190～600 nm 波长范围有完全不同的吸收特征。对于前者，由于电子从体系的电子给予体（金属物种）转移到体系的电子接受体（无机骨架）所需的能量较大，因此吸收谱多出现在紫外区（即在 190～230 nm 范围有尖锐的吸收峰）。对于后者，由于受配位体影响发生 d 轨道跃迁时需要的能量较小，所以吸收谱发生在可见区（一般在 300～480 nm 之间有强而宽的吸收谱带）。因此漫反射紫外-可见吸收光谱被广泛应用于含 Ti、Zr、Fe、V、W 等硅基介孔分子筛的表征。

10.7 电子能谱（XPS）分析

光电子能谱是一种研究物质表面的性质和状态的现代物理分析手段。目前在介孔材料的骨架掺杂等研究中也得到了广泛的应用。借助它可以获得外来掺杂原子与介孔骨架原子发生结合或取代所产生的化学位位移变化，从而进行价态、价键等变化以及结构的分析。

10.8 电子顺磁共振图谱（EPR）分析

电子顺磁共振或可称为电子自旋共振（ESR）用于研究电子的自旋能级（特别是未成对电子）在外电场的作用下发生塞曼分裂，从而对外磁场产生共振吸收的行为。它是一种用来检测具有未成对电子（包括自由基、大多数过渡金属离子等）物质的物理技术。

近年来，借助各种表征手段，人们对介孔材料的研究与认识不断加深，同时随着研究的不断深入，又将促使表征技术进一步发展。

编写：陈航榕（中国科学院上海硅酸盐研究所）
张玲霞（中国科学院上海硅酸盐研究所）

第4章 烧 蚀 材 料

1 概述

烧蚀材料是一种在热流的作用下能发生分解、熔化、蒸发、升华、辐射等多种物理和化学变化，借助自身的质量消耗带走大量热能，达到阻止热流向内部传导，从而对里层结构和内部仪器进行保护的材料。它通常用于航空和航天飞行器件的防热保护，是一种比耐热材料（一般指能够长期在200℃以上温度下起保护作用的材料）承受更高的温度和更苛刻条件的新型材料，是现代航空航天工业的一种重要材料之一。

随着航空和航天技术的发展，提出了越来越多的高温和超高温隔热防护问题。当航天飞行器（导弹、火箭、飞船等）以高超声速冲出大气和返回地面时（即“再入”)，由于航天器对周围空气的压缩和摩擦，航天器的速度急剧减小，它的一部分动能转变为周围空气的热能。这种热能又以对流传热和辐射热两种形式，部分传给航天器本身。在气动加热下，其表面温度可达 1 000 ~ 5 000℃。固体火箭发动机工作时，燃烧室压强可达 200 个标准大气压，产生近 4 000℃的高温，燃气在喷喉处的流速达几马赫数。这些典型的高热环境都需要采用相应的防护措施，以保证飞行器的正常飞行。否则整个航天器将会同陨石一样被烧为灰烬。至今为止，克服的途径有两个：①通过设计合理的航天飞行器的气动外形来减小气流的气动加热，例如再入航天器锥部一般采用钝头外形设计，这样航天器在大气中运动时会产生很强的脱体激波来消耗掉气动加热的大部分热量，只有很小一部分传给航天器；②设法吸收或耗散气动产生的热量，采用热防护方法。对于上述的苛刻环境，采用的热防护有以下三种方法。①吸热法。利用防热材料本身的热容在升温时的吸热作用作为主要的吸热、散热机理。要求材料具有高热导率、高熔点和高比热，一般采用涂镍铜或铍等金属。该方式受材料熔点限制，只适用于热流率和总加热量较低的飞行器，这类材料曾用在导弹弹头上，因高温下易熔融变形，性能不好，且其质量大现已淘汰。②辐射型防热法。该法是以高辐射和低吸收为特征，要求材料具有高辐射系数、高熔点，一般采用镍、铬、铌、钼等难熔金属板，但在高热流的情况下，应用受到限制。20 世纪 70 年代以来，开始采用轻质泡沫陶瓷瓦。该方式的优点是适用于低热流、长时间飞行器的防热（热流一般小于 652 kW/m²)、防热效率高，可靠并可重复使用，但它的适应外部加热变化的能力较差。③烧蚀法。该法是以损耗材料自身来吸收大量的热量，从而阻止热传导到材料内部结构中去。这是一种以消耗机制来换取“隔热”效果的积极防热方式。通常，某些高分子化合物是主要的烧蚀材料，特别是对于中等到高等级的热能量和较短的时间，最为合适。它具有经济、制造容易和重量轻等优点。但它也存在固有的缺点，比如：它不能用于翼前沿和小角度锥体，因为这些部位尺寸要求比较严格，碳化烧蚀材料很难满足；很难用于低空飞行器，因为低空空气浓度大，飞行时受剪切作用强，因材料的强度问题而难以适应；烧蚀后的碳层会影响电磁波信号，使信号减弱，因而影响无线电信号控制系统。

烧蚀防热是目前应用最为广泛的防热方法，表 11.4-1 与表 11.4-2 是各种航天器的工作条件及所采用防热方法比较。

表 11.4-1 返回式卫星、飞船和导弹使用环境的比较

飞行器类别		飞船	返回式卫星	远程导弹
热流密度/kW·m⁻²	驻点 侧壁	1 450 265	2 380 425	63 000
总加热量/kJ·mm⁻²	驻点 侧壁	117 600 50 400	121 800 27 700	4.2×10^5
再入加热时间/s		840	240	10
驻点比焓/kJ·kg⁻²		27 300	27 300	16 800
驻点压力/MPa		0.2 ~ 0.3	0.2 ~ 0.3	10
空间环境		400 km 轨道 真空辐照 ± 100℃	180 ~ 400 km 真空辐照 ± 100℃	无
飞行天数		7 ~ 180	7 ~ 15	无

表 11.4-2 烧蚀法和吸热法比较

冷却方式	材料	吸热效果(在重返环境中)/4.18 kJ·kg⁻¹
烧蚀法	二氧化硅	3 300
	石墨	4 400
	树脂	800 ~ 1 100
	无机纤维增强塑料	1 700 ~ 2 800
	碳纤维增强塑料	4 000 ~ 5 000
吸热法	铜	100
	铍	620

耐烧蚀材料的研究开始于 20 世纪 60 年代初，已报道的耐烧蚀材料牌号非常多，早期常用的基料有环氧树脂、聚氨酯、醇酸树脂、酚醛树脂等，后来，也有用聚酰亚胺、聚苯咪唑等材料，有机硅及碳/碳，碳/石英，碳/碳化硅复合材料。

60 年代以来，美苏大力开展了返回式卫星与飞船的研制工作，作为研制工作的一个重要组成部分——烧蚀热防护，亦相应开展了大量的实验和理论研究。在研制初期，大致沿用了远程导弹弹头再入端头热防护的研究成果，热蚀材料采用高密度的玻璃类增强塑料。随着返回式卫星性能的提高，设计人员发现，由于返回式卫星再入环境为高焓、低热流、长时间的特点，表面烧蚀极少，单纯依靠表面质量损失的吸热机理难以达到较佳的热防护效果。高速高温附面层理论研究结果表明：壁面有质量引向引射可明显降低进入壁面的对流热流，其降低效率与 h_s/q_{00}（h_s 为总焓，q_{00} 为无质量引射的对流热流）成正比。这个结论启示设计人员利用低温碳化材料的热解气体的质量引射来降低对流热流，提高热防护效率。为此开展多种低密度碳化材料研制。

2 烧蚀材料的分类及烧蚀机理

2.1 烧蚀材料的分类

2.1.1 按烧蚀机理分类

常用烧蚀材料按烧蚀机理可分为三类：碳化型、升华型和熔化型。

1）升华型烧蚀材料热解为气体　聚四氟乙烯、石墨、碳－碳、碳/碳化硅复合材料属于升华型烧蚀材料。其中的碳－碳复合材料是以碳（石墨）纤维或织物为增强材料，用沉积炭或浸渍炭为基体制成的复合材料。碳在高温下升华，吸收热量，而且碳还是一种发射率较高的材料，它能以表面热辐射的形式耗散掉大量的气动热，因而具有很好的抗烧蚀性能。

2）熔化型材料热解为液相　石英和玻璃类材料都属于熔融型材料。它在吸热后熔化和蒸发，产生熔融的液相膜具有很高的黏度及抗高速冲刷的能力。玻璃/酚醛、高硅氧玻璃/酚醛等无机纤维增强塑料属于熔化型烧蚀材料。熔化型烧蚀材料的特点是材料受热后，除了树脂的热解和碳化以外，其中的高硅氧玻璃、石英等以二氧化硅为主要成分的纤维会熔化成液体，在材料表面形成一层二氧化硅黏性液体保护膜。由于二氧化硅在高温下有很高的黏度，因此熔融的SiO_2液态膜具有低抗高速气流冲刷的能力。在烧蚀过程中，这层表面膜一方面能减小边界层高温气体对材料的对流加热，另一方面它不但能在本身的高温蒸发中吸收热量，而且还能在由于高速热气流冲刷而流失的过程中带走大量的热量。

3）碳化型烧蚀材料　一般由填充剂和黏合剂组成，如纤维增强酚醛材料是以纤维为增强填充材料，以酚醛树脂为黏合剂制成的复合材料。在低温下转化为碳，然后在高温下利用碳的气化、辐射等方式将热量带走。

其中尤其以碳化烧蚀材料在卫星、飞船和星际探测器上应用较多。尼龙酚醛、碳酚醛、有机硅树脂及热塑性环氧树脂属于碳化型烧蚀材料。选用酚醛树脂作基体是因为它具有抗烧蚀、炭层强度高、碳含量高和工艺性能好等优点。碳化型烧蚀材料的最大特点是低温热解，高温工作，材料在较低的温度下如250～300℃即开始出现热解和相变，然后在材料表面形成一层厚厚的以碳为主要成分的炭层。这层炭可以耐很高的温度，起到有效的辐射散射作用，与此同时，它又能充当高温隔热层保护其内部的材料。

2.1.2　按密度分类

烧蚀材料按其密度大小可分为高密度烧蚀材料和低密度烧蚀材料两种。高密度烧蚀材料的密度一般大于1.0 g/cm³。各种纤维增强有机树脂、碳-碳复合材料和石墨都属于高密度烧蚀材料。低密度烧蚀材料是指以轻质填料作为填充剂、以纤维作增强材料和以酚醛树脂、环氧树脂或硅橡胶作为基体的复合材料。这类材料的密度一般可以根据使用要求进行调整，变化范围通常为0～0.9 g/cm³之间。将低密度烧蚀材料作填充剂，填充在玻璃钢蜂窝内形成复合结构，从而进一步提高碳层的防热性能。由于低密度烧蚀材料具有很好的隔热性能，可以大大减轻航天器的重量，因此，低密度烧蚀材料在烧蚀防热技术中也得到了迅速的发展。

2.1.3　从形态上分类

从材料的形态上看，烧蚀材料有如下四种类型：纤维增强聚合物、烧蚀涂料、蜂窝夹心结构材料和可剪贴的弹性软片。根据使用场合的不同，分别采用相应的材料形态。

2.1.4　按基体分类

依照使用工作环境（热流、焓值），烧蚀式防热材料按其基体的不同，可分为树脂基、碳基和陶瓷基3种类型。树脂基烧蚀材料主要有玻璃/酚醛、高硅氧/酚醛和碳/酚醛烧蚀材料。碳基烧蚀材料主要有碳/碳复合材料，陶瓷基复合材料有碳/石英，碳/碳化硅等烧蚀材料。

2.2　烧蚀机理

烧蚀的含义就是，材料在再人的热环境中发生的一系列的物理、化学反应的总称，在烧蚀过程中，利用材料质量的损耗，获得了吸收气动热的效果。下面以常见的炭化烧蚀材料为例，来理解烧蚀防热的一般机理（见图11.4-1）。

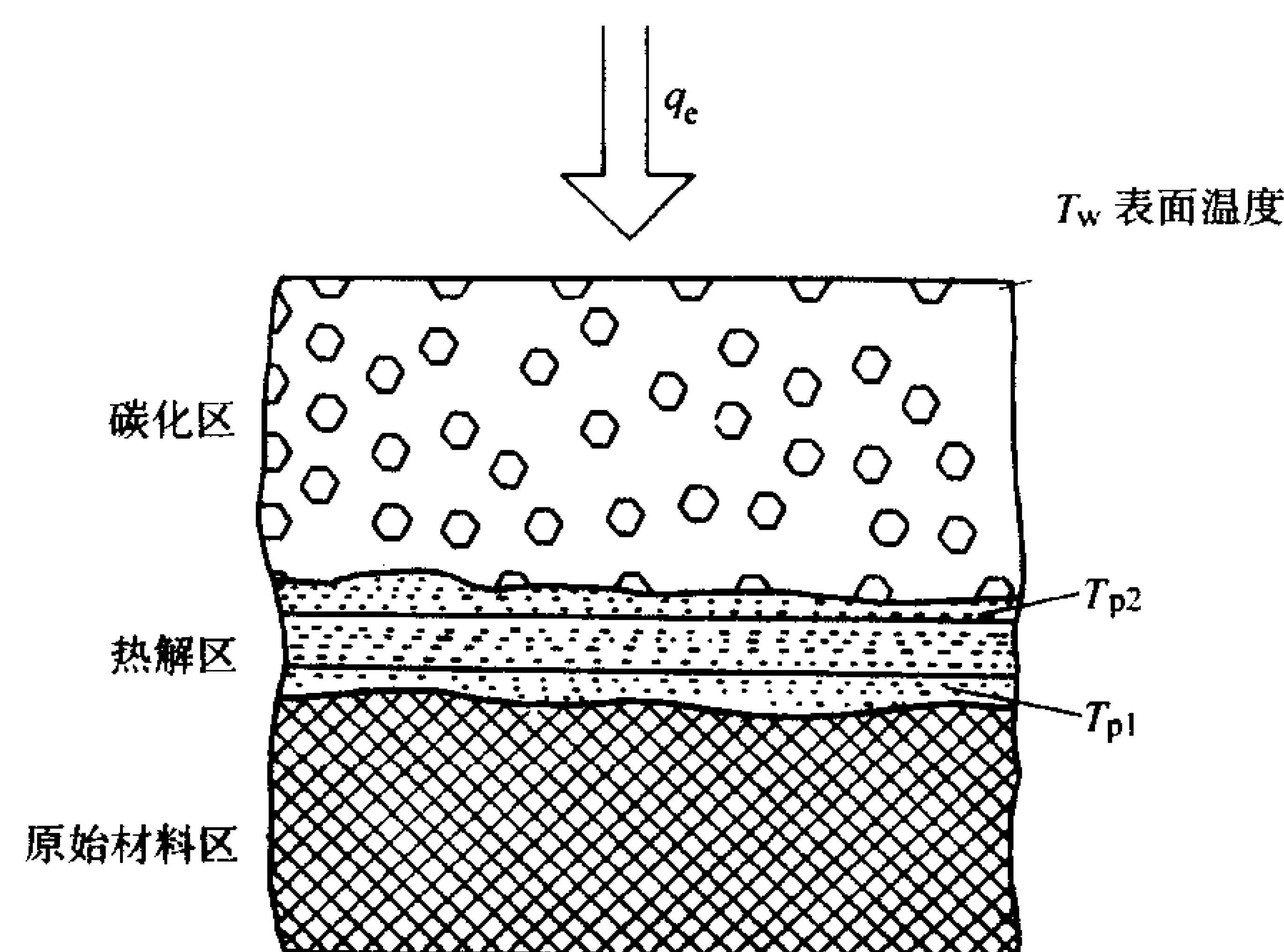


图11.4-1　炭化烧蚀材料的剖面分析

设T_{p1}为材料受热后开始热解的温度，T_{p2}为材料完全热解形成的炭层的温度。整个烧蚀材料从开始到发生烧蚀的全过程大致如下：当烧蚀防热层表面加热后，烧蚀材料表面温度升高，在温升过程中依靠材料本身的热容吸收一部分热量，同时向内部结构通过固体传导方式导入一部分热量。只要表面温度低于T_{p1}，上述状态便继续下去，这时，整个防热层为热容式吸热防热结构。随着加热继续进行，表面温度继续升高到T_{p1}，材料开始热解，继之温度大于T_{p2}，材料开始炭化，从而在整个烧蚀材料里形成三个不同的分区，即炭化区、热解区和原始材料区。

烧蚀过程中层内发生的物理化学现象以及由此表现出来的热效应如下。

1）原始材料区　温度低于T_{p1}，材料无热解，故而没有化学及物理状态变化。在材料内部有两个传热效应，即材料本身的热容吸热和向材料内部的导热。

2）热解区　内边界温度为T_{p1}，外边界温度为T_{p2}，两个边界均以一定速度向内移动。此层内的主要现象是材料的热解。热解有两种产物，即气体产物（如甲烷、乙烯、氢等）和固体产物（炭）。该层内进行着三种热现象：材料热解的吸热；热解产生的固体气体产物温度升高时的吸热；固体向内部的导热。

3）炭化区　此层温度均大于T_{p2}，此层不再发生材料的热解，炭层是热解的固体产物积聚而成的。热解生成的气体通过疏松的炭层流向表面，炭层也可能由于表面温度的继续升高而发生炭层的高温化学反应。发生在该层内的热现象也有三种：炭层及热解气体温升时的吸热；炭层向内的热传导；炭层高温氧化或裂解反应热。

4）炭层表面　表面发生着复杂的热现象，既有加热，也有散热。属于加热的有：气流对流加热，炭层氧化反应。属于吸热的有：炭层表面的再辐射，热解气体注入热边界层，改变表面的温度分布，使气动加热减小（这种现象称为气体时的引射效应）以及表面向内层的导热。

如果在炭化聚合物组分中加有玻璃纤维，则其烧蚀过程将会有所变化。玻璃纤维在烧蚀的过程中随着温度的升高而逐渐熔化成液体。这种液体渗透过炭层，在材料表面形成一层黏性液体保护膜。在熔化过程中，材料还要吸收熔化潜热。所形成的液体表面层一方面使边界层的高温气体无法直接对材料进行对流加热，另一方面在液体膜本身的蒸发与流失过程中也会吸收并带走大量的热量。

选择或提高烧蚀材料性能的原则归纳为：

① 热解温度低，热解潜热大；

② 气化分数高，能产生较多的热解气体注入热边界层；
③ 热解气体有尽可能高的比热容；
④ 材料及炭层密度小，热导率低，比热容大；
⑤ 热解后的炭层表面高辐射，炭层能抗气流冲刷。

2.3　典型的烧蚀防热结构

典型的烧蚀防热结构如图 11.4-2 所示。烧蚀防热结构主要由三部分组成：防热层、隔热层和内部承力结构。防热层主要是烧蚀层，其主要作用是进行烧蚀的反应以达到防热耗散热量的目的。隔热层一般由轻质无机纤维毡、多层隔热材料、硬质泡沫塑料等材料组成，它的作用主要是把高温防热层与内部承力结构隔开，以阻隔烧蚀层剩余的热量向内部结构传递，保证内部结构在整个飞行过程中始终不超过容许的最大温升值。有时，为简化材料工艺，用加厚防热层的办法来代替专门的隔热层，此时防热层与隔热层就合二为一，承力结构就是飞行器的本体。

图 11.4-2a 是全深度烧蚀层的防热结构，烧蚀材料与金属结构直接胶接。这种结构工艺简单。美国"水星"号飞船、前苏联早期几艘飞船及我国返回式卫星就是采用这种防热结构。在图 11.4-2b 的结构中，隔热层由热导率较低的蜂窝夹层结构承担，这种结构应用于美国的"双子星座"飞船大底的防热设计。图 11.4-2c 是美国的"阿波罗"飞船所采用的防热结构，这种结构更为复杂，隔热层结构与金属承力结构间用滑动桁来协调内、外结构之间的不同膨胀量。

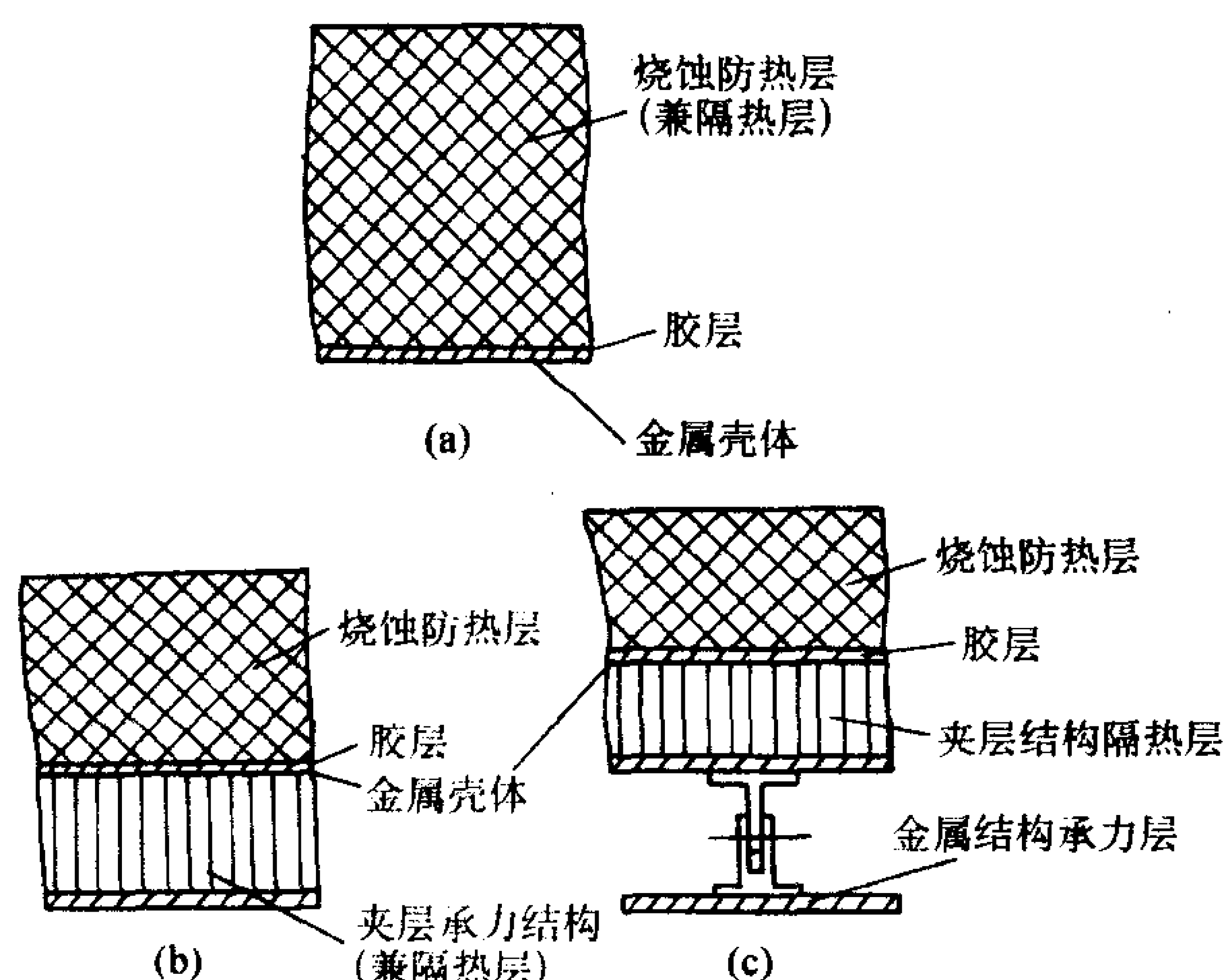


图 11.4-2　烧蚀防热结构

3　典型的烧蚀材料

典型的烧蚀材料有碳/酚醛复合材料和碳/碳复合材料、碳/石英、碳/碳化硅、三向编织石英/氮化硅、三向编织石英/磷酸盐、三向编织石英/氮化硅、三向编织石英/石英等等。在航天器的不同部位，采用不同的烧蚀型防热复合材料。

3.1　树脂基烧蚀材料

树脂基烧蚀材料主要由酚醛树脂基、聚四氟乙烯基和有机硅基树脂与高硅氧纤维、碳纤维等复合而成。酚醛树脂基烧蚀材料主要有玻璃纤维/酚醛、高硅氧/酚醛和碳/酚醛等。主要用于导弹头部、舱体外表面、级间段防热隔板、固体火箭发动机喷管等部位。聚四氟乙烯和有机硅树脂主要用于中程导弹头天线窗口的防热。

碳/酚醛是继玻璃/酚醛和高硅氧/酚醛之后发展起来的新一代防热材料。它是用碳纤维和酚醛树脂复合而成。与高硅氧/酚醛相比，由于碳纤维在高温下不熔化，形成骨架，所以在气动热的作用下可以升到更高的温度，并形成更坚厚的炭层。热量除了被酚醛树脂吸收外，还由于表面温度很高，使炭层具有石墨化倾向，大量的热以热辐射形式放出，同时发生部分碳分子的升华吸热。碳/酚醛烧蚀材料密度低，在烧蚀过程中能较好地保持气动外形，可兼备防热和结构的双重作用，可以较好解决高焓值高热流下的热防护问题，当前是一种较先进的防热材料，主要用于远程及洲际导弹大面积防热层、级间段防热板和大型固体火箭发动机的喷管。使用碳/酚醛防热材料可使质量减轻 30%。几种酚醛树脂基增强材料的性能见表 11.4-3。

表 11.4-3　酚醛树脂基增强塑料层压板的性能

项目		玻璃/酚醛	高硅氧/酚醛	碳/酚醛
密度/g·cm^{-3}		1.90～1.92	1.62～1.69	1.41～1.45
抗拉强度/MPa	垂直布层	5.6～8.4		
	平行布层	235～245		45.9
拉伸模量/GPa	室温	2.0		7.2
	260℃			5.2
抗弯强度/MPa		206～229	173～192	89.6
				81.8
抗压强度/MPa		470～518		
		174～215		
抗剪强度布层		22.6～31.8	29.6～34.1	
热导率（20～250℃）/W·m^{-1}·K^{-1}		0.44～0.47	0.51～0.63	0.50（113℃）
比热容（20～250℃）/L·g^{-1}·K^{-1}		1.00～1.17	1.10	1.21（室温～200℃）
线膨胀系数垂直布层，室温～250℃/10^{-6} K^{-1}		11～12	27.1～29.1	19～26（室温～200℃）
线烧蚀率/mm		0.57～0.74	0.07～0.10	
质量烧蚀率/g·s^{-1}				0.2～0.3

碳/酚醛复合材料的研究从 20 世纪 70 年代开始也经历了几代的发展，从最初的重叠缠绕碳/酚醛复合材料到倾斜缠绕；从一般酚醛树脂到高纯酚醛树脂；从单纯碳/酚醛复合材料到引入特种附加剂的碳/酚醛复合材料；从外加压固化到内加压固化等，碳/酚醛复合材料的发展基本能满足战略核武器发展对大面积防热层的需求。国外对该类材料的研究较为全面，在烧蚀机理、基体结构、增强形式及成形技术等方面皆开展了深入的研究，目前正在加强烧蚀行为研究并致力于进一步提高法向强度、防热效率和综合性能水平。几种典型缠绕制品的性能见表 11.4-4。

碳/酚醛复合材料是当前战略核武器弹头大面积防热层的最佳候选材料。战略核武器弹头要实行小型化、轻质化和高精度，要求弹头质量不断减轻。而大面积防热层一般约占弹头重量的 1/3 左右，因此提高碳/酚醛材料的烧蚀性能，减少防热层的厚度，除了烧蚀性能外，解决它在结构、抗核、吸波和隔热方面的潜力，尤其是利用防热层在再入时由于烧蚀引起的气动力矩，使弹头实现被动滚动，从而省略主动滚控装置，因此有特别重大意义。

传统的碳/酚醛复合烧蚀材料残炭率低、抗机械冲刷和烧蚀能力差。为改善酚醛树脂的性能，目前已研制出多种高残炭率耐烧蚀树脂，如氨酚醛、钼酚醛、硼酚醛、三嗪酚

醛、聚芳基乙炔（PAA）等。

表 11.4-4 几种典型缠绕制品的性能

材料		高硅氧/酚醛	高硅氧/酚醛	黏胶基碳/酚醛
工艺		重叠缠绕制品	斜缠制品	斜缠制品
密度/$g\cdot cm^{-3}$		1.60~1.70	1.60~1.66	1.41~1.45
抗拉强度(母向)/MPa	室温	>39.3	28.9	21.6
	260℃	>24.5	21.2	
拉伸模量(母向)/GPa	室温	>7.9		8.9
	260℃	>4.9		
断裂延伸率(母向)/%	室温	0.45	0.86	0.43
	260℃	0.60	0.76	
抗弯强度(母向)/MPa	室温	>78.5	61.5	
	260℃	>68.6	46.5	
泊松比（室温）		0.18~0.30		
热导率/$W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$		0.38~0.84（20~200℃）	0.54（100℃）	0.59（42℃）
平均比热容/$kJ\cdot kg^{-1}\cdot K^{-1}$		0.84~1.26（室温~250℃）		
线膨胀系数，/10^{-6} K^{-1}		1.4~20（室温~260℃）	13.2（室温~200℃）	6.2（室温~200℃）
烧蚀率/$mm\cdot s^{-1}$	热源Ⅰ	<0.2	0.13	0.13
	热源Ⅱ	<0.45		

注：1. 热源Ⅰ为氧－煤油发动机，燃气温度 1 700~1 900℃，燃气速率 2 170 m/s，试件与燃气夹角 30°，试件至喷口距离 110 mm。
2. 热源Ⅱ为电弧加热器，比焓 16 MJ/kg，热流 17.2 MW/m^2。

3.2 高硅氧布/聚四氟乙烯基烧蚀材料

聚四氟乙烯增强塑料作为介电防热材料，通常采用高硅氧布为增强剂，经浸渍、烘干、热处理、剪裁、铺层、压制和烧结复合而成。由于这种材料经烧蚀后不碳化，具有良好的介电性能，因此，也称为透电磁波复合材料。

表 11.4-5 列出了高硅氧布/聚四氟乙烯层压板的性能，为了比较，同时列出石英玻璃的性能。

高硅氧布/聚四氟乙烯材料具有良好的力学性能，克服了石英玻璃的脆性和冲击性能差的缺点，又具有好的烧蚀性能和透电磁波性能，可以用于中近程固体导弹弹头上天线窗口的盖板。

表 11.4-5 高硅氧布/聚四氟乙烯层压板与石英玻璃性能的比较

项目	高硅氧布/聚四氟乙烯	石英玻璃
密度/$g\cdot cm^{-3}$	1.9~2.1	2.2
抗拉强度/MPa	39.4~88.5	抗弯强度 59
抗压强度/MPa	12.7~25.3	>0.5
抗剪强度/MPa	5.4~7.6	
热导率/$W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$	0.29~4.6	1.68
介电常数（ε）	3.1~3.3	3.91
介质损耗角正切（$\tan\delta$）	0.05	0.001
烧蚀率/$mm\cdot s^{-1}$	0.468	0.015

3.3 升华型碳基烧蚀材料

由于碳（石墨）在高温下可直接升华，它的升华热高达 50.2 MJ/kg，因此，可以带走大量热量，是一种理想的烧蚀材料。这类材料主要包括石墨材料和碳纤维增强碳复合材料（简称碳/碳材料）。

3.3.1 石墨材料

石墨有天然石墨和人造石墨。航天工业上作防热应用的石墨材料都是经过特殊加工使其致密增加而提高其力学和物理性能的人造石墨材料。它是由炭颗粒与焦油或石油沥青混合，经压制成形、焙烧而形成炭结合体，炭结合体还可用沥青进行多次浸渍和热处理，再经高温石墨化处理，使无定形碳由二维乱层结构转变为多晶石墨结构。为了提高其密度，在高温高压下使多晶石墨晶粒长大和定向排列而形成高密度石墨，其密度由原来 1.5~1.7 g/cm^3 增高至 1.85~2.15 g/cm^3。如果将石墨基体置于真空感应炉内，加热至 750~1 300℃，通入氩气和氮气稀释的碳氢化合物气体，则可在石墨基体表面分解沉积一层高度定向的热解炭层，热解温度超过 1 800℃时形成热解石墨层。热解石墨层具有显著的各向异性，沿颗粒的平面 a-b 方向，热、电传导性和力学性能远大于其垂直 c 方向的性能。高温下的抗拉强度高于室温下强度。表 11.4-6 列出了几种典型石墨材料的性能。表 11.4-7 列出了热解石墨和其他石墨材料的烧蚀性能。

表 11.4-6 几种典型石墨材料的性能

项目		KS-9	T704（模压成形）	热解石墨	ATJ-S 石墨	TS-994 石墨
密度/$g\cdot cm^{-3}$				2.05~2.2	1.82	1.86
抗拉强度/MPa	a-b 向	14.8	17.1	68.7（室温） 304（2 500℃）	39.0（室温） 54.1（2 480℃）	39.6
	c 向	13.9	12.5	3.33（室温） 1.77（2 500℃）	30.0（室温） 42.6（2 480℃）	29.1
拉伸模量/GPa	a-b 向			28.3（室温） 10.1（2 500℃）	11.5（室温） 11.0（2 480℃）	—
	c 向				7.6（室温） 7.3（2 480℃）	—
拉伸破坏应变/%	a-b 向	0.15	0.26	—	0.45（室温） 2.0（2 480℃）	0.14
	c 向	0.28	0.41	—	0.54（室温） 2.20（2 480℃）	0.19

续表 11.4-6

项目		KS-9	T704（模压成形）	热解石墨	ATJ-S 石墨	TS-994 石墨
抗压强度 /MPa	*a-b* 向	43.6	47.6	68.7（室温） 19.6（2 500℃）	89.5（室温） 183（2 480℃）	—
	c 向	42.5	42.5	304（室温） 415（2 500℃）	96.1（室温） 193（2 480℃）	—
平均比热容 /kJ·kg^{-1}·K^{-1}				1.2（200℃）	—	—
热导率/W·m^{-1}·K^{-1}	*a-b* 向	80.3（1 200℃）	55.7（1 200℃）	360	—	—
	c 向	54.5（1 200℃）	36.9（1 200℃）	2	—	—
线膨胀系数 /10^{-6} K^{-1}	*a-b* 向	1.4～20 （室温～400℃）	2.10 （室温～400℃）	0.50（0～2 000℃）	1.98(室温～100℃) 2.88(室温～1 090℃)	
	c 向	3.20（室温～400℃）	4.10（室温～400℃）	23（0～2 200℃）	3.06(室温～100℃) 3.96(室温～1 090℃)	
线烧蚀率/（mm/s）		0.95	0.45			

KS-9 石墨可用于中近程导弹液体火箭发动机尾部的燃气舵，以控制燃气流方向。KS-9 和 T704 石墨可用于中小型固体火箭发动机的喉衬。T704 和热解石墨也可用于大型固体火箭发动机的喉衬。高应变石墨可用于远程导弹弹头的端头帽。

表 11.4-7 热解石墨和其他石墨线烧蚀率的比较

材料	线烧蚀率 /μm·s^{-1}	备注
在普通石墨上沉积热解石墨的喷管	7.6	基体为 AGSR 挤压石墨，热解石墨层厚度 0.72～0.83 mm
在喉镶嵌热解石墨的喷管	14.5	
5890 优质人造石墨	150.0	模压石墨

3.3.2 碳/碳材料

碳/碳材料是以碳纤维（或织物）为增强剂，以浸渍炭或沉积炭为基体而制成的一种烧蚀型复合材料。由于它具有很好的力学性能和在高温高压气流冲刷下的耐烧蚀性能。因此，它是目前为止最为先进的烧蚀防热材料。

碳/碳材料中的碳纤维增强剂，以其增强方式的不同，有纤维缠绕式、碳布缠绕式、三向增强碳毡式、三向编织式和三向细编穿刺式。碳/碳材料中的基体，以其所用原材料和制造工艺的不同，又有树脂浸渍热解炭或沥青浸渍热解炭和化学气相沉积炭三种。根据不同的使用要求，选用合适的增强方式和浸渍或沉积工艺，经碳化、石墨化处理，就可制得满足使用要求的碳/碳材料。

碳/碳材料兼有碳纤维的高强度和良好的抗冲击性能以及碳基体在各种环境条件下的化学惰性。由于它的加工温度通常在 2 500℃左右，因此，这种材料的强度到 1 500℃还不断提高，到 2 500℃，其强度才略有下降，此后，材料开始呈塑性，直至 3 500℃仍能保持其结构的完整性。由于三向正交编织纤维增强形式的出现，从根本上改善了碳/碳材料的各向同性力学性能，才使碳/碳防热材料有了新的突破。可以根据使用要求来进行材料设计。三向碳/碳材料的强度极限和断裂应变都比石墨高，在防止应力整体破坏方面优于石墨。普通碳/碳材料对改善热应力破坏有好处，其耐烧蚀性能更好。表 11.4-8 列出了几种典型碳/碳材料的性能。

表 11.4-8 几种典型碳/碳材料的性能

项目		碳毡碳/碳	三向碳/碳	3DMod$_3$	G.E.2-2-3	AVCO 细编穿刺
密度/g·cm^{-3}		1.80～1.83	1.97～2.04	1.65	1.88	1.96～1.97
开口气孔率/%				10.5	6.5	4.4～4.9
抗拉强度 /MPa	*X* 向	36.1	147～148	34	138	213
	Z 向	13.6	173～253	103	303	187
拉伸模量 /GPa	*X* 向	15.7	55～68	11	55	100
	Z 向	6.3	62～99	41	97	
断裂应变 /%	*X* 向	0.30	0.23～0.30	0.6	0.25	
	Z 向	0.38	0.26～0.33	0.3	0.32	129
抗压强度 /MPa	*X* 向	106	130	62	110	119
	Z 向	101	180	96	152	90
压缩模量/GPa	*X* 向	13.1	65	11		71
	Z 向	5.5	98	16		1.64 （室温～2 204℃）

续表 11.4-8

项目		碳毡碳/碳	三向碳/碳	$3DMod_3$	G.E.2-2-3	AVCO 细编穿刺
线膨胀系数 $/10^{-6}\ K^{-1}$	X 向	1.95（室温～1 000℃）	0.58～0.62（20～1 000℃）	3.8（室温～2 482℃）	1.56（室温～2 204℃）	1.61（室温～2 204℃）
	Z 向	3.9（室温～1 000℃）	0.46～0.65（20～1 000℃）	1.9（室温～276℃）	1.45（室温～2 204℃）	
热导率（1 000℃）$/W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$	X 向	88	48～70	83		130
	Z 向	31	56～76	55		97
线烧蚀率 $/mm\cdot s^{-1}$		0.031～0.060①	0.67～0.72② 1.60～2.07③			

① 热源固体火箭发动机，压力 4.41～4.70 MPa，燃气温度 3 151℃，时间 60～71.5 s。
② 热源电弧加热器，驻点压力 3.1 MPa，驻点焓值 6 406 J/g。
③ 热源电弧加热器，驻点压力 6.7 MPa，驻点焓值 5 861 J/g。

由于碳/碳材料具有优良的耐烧蚀性能和力学性能，并且还具有较好的抗粒子云侵蚀性、抗核爆 X 射线冲击性等，因此，导弹上热环境最苛刻部位的防热，常选用碳/碳材料。如大型洲际导弹弹头的端头帽、固体火箭发动机喉衬等关键构件都采用细编穿刺碳/碳材料，另外，固体发动机由收敛、喉衬和扩散段组成的整体式喷管也采用细编织的三向碳/碳材料。

碳/碳材料还可用于航天飞机的机头罩和机翼前缘。由于航天飞机需要多次反复使用，通过大气层时会引起碳/碳材料的高温氧化。因此应对碳/碳材料表面采用渗涂 SiC 或 Si_3N_4 涂层，并再涂敷玻璃密封涂层，以提高碳/碳材料的抗高温氧化性能。

4 陶瓷基防热烧蚀材料

陶瓷基烧蚀材料是用无机纤维（或织物）来增强陶瓷基体而制成的一种新型复合型烧蚀材料。它不但具有陶瓷材料的耐高温、耐化学侵蚀、硬度高、热导率低等优点，还大大克服了纯陶瓷材料的脆性和抗热振性差等缺点。

陶瓷基烧蚀材料因所用增强剂和陶瓷基体种类的不同，其品种亦很多，其中最为典型的有碳/石英材料和三向编织石英/石英材料、三向编织石英/氮化硅、三向编织石英/磷酸盐、碳纤维/碳化硅、碳化硅纤维/碳化硅等等。它们分别可以用于远程导弹弹头的端头帽和天线窗盖板的防热。

陶瓷基烧蚀材料的制备工艺较多，基本上可以分为挂浆法、液相或气相渗入法等方法，即是将第二相或第三相的物质通过液相浆料或气相的方式渗入到各种纤维编织的基体中，然后再用各种烧结工艺，诸如热压、热等静压、气压和常压烧结的方法致密化。

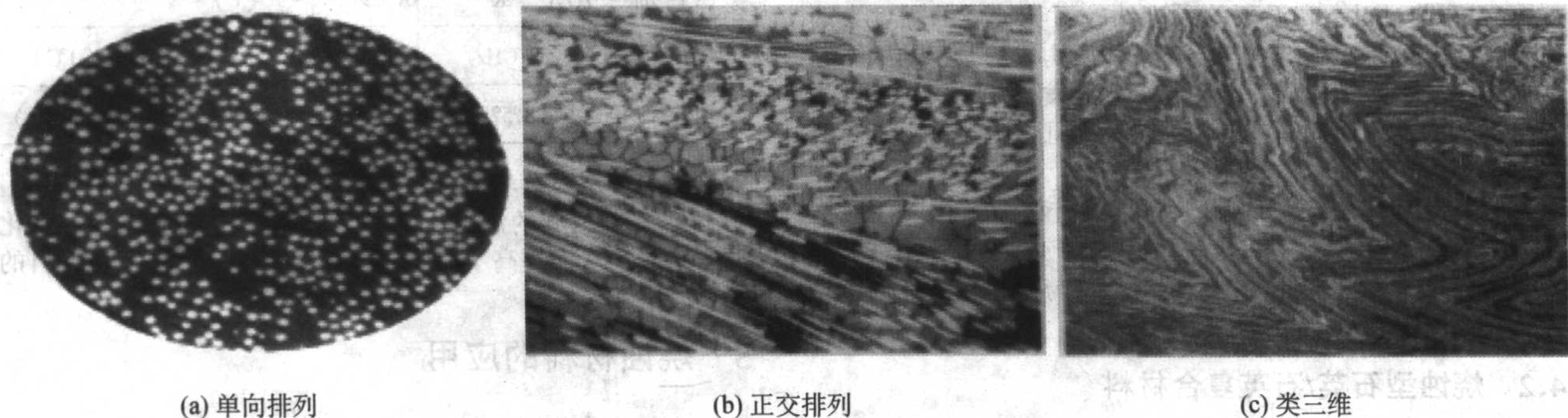
下面介绍典型的碳/石英材料、三向编织石英/氮化硅、三向编织石英/磷酸盐和三向编织石英/石英材料陶瓷基烧蚀材料，有关碳纤维/碳化硅、碳化硅纤维/碳化硅等见复合材料篇。

4.1 碳/石英材料

碳/石英材料是一种用碳纤维增强石英的复合材料。它是用碳纤维束黏附石英粉泥浆后，经铺设成形、装模、干燥、热压制成毛坯，再经机械加工而制成。

通过结构设计，可以制备三种结构类型的烧蚀型碳-石英复合材料：①纤维单向排列；②纤维正交排列；③类三维结构，分别如图 11.4-3a、b、c 所示。

图 11.4-4 是碳-石英复合材料的纤维拉断和拔出的显微



(a) 单向排列　(b) 正交排列　(c) 类三维

图 11.4-3　三种结构类型的碳-石英材料

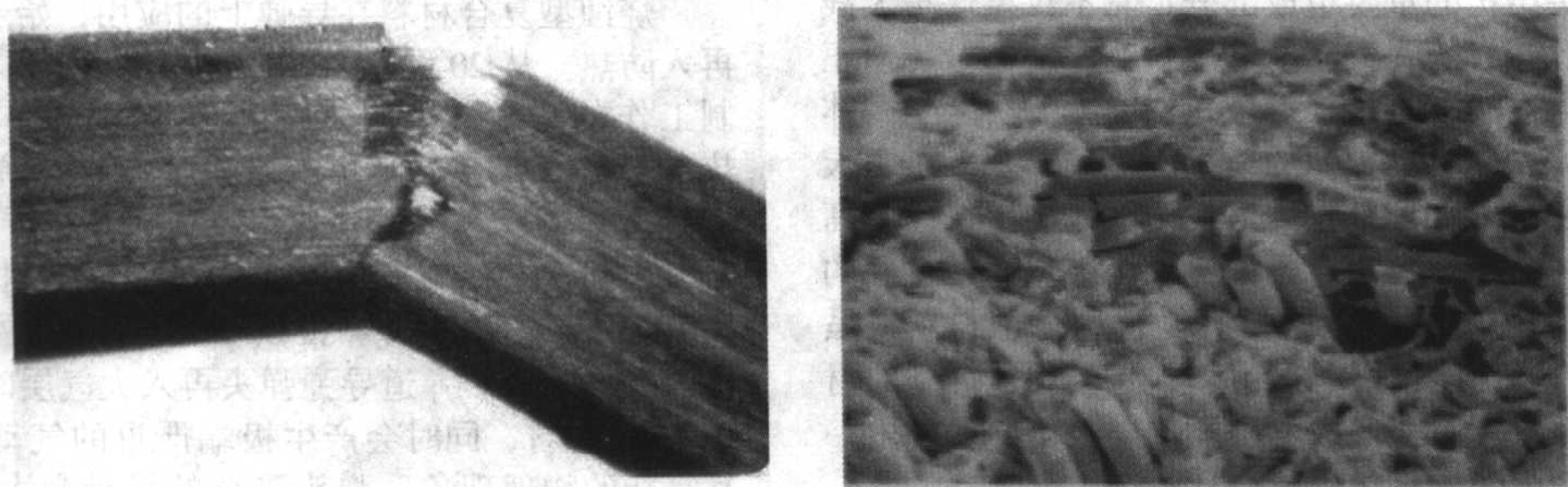


图 11.4-4　碳-石英复合材料的纤维拉断和拔出（左：低倍，右：高倍）

结构照片。依据复合材料的理论，碳纤维的拉断和拔出能够吸收断裂能，是该复合材料补强增韧的主要机制。因此，碳-石英材料的抗折强度比石英基体提高了11倍，断裂功比石英基体提高了2~3个数量级。表11.4-9是典型的烧蚀型碳-石英复合材料的性能。

表11.4-9 纤维正规排列碳-石英烧蚀材料的物理力学性能

性能	碳-石英	石英玻璃
体积密度/$g\cdot cm^{-3}$	1.95~2.10	2.16
碳纤维含量（体积分数）/%	25±5	
抗折强度/MPa	600	51.5
抗折弹性模量/MPa	69 000	
抗拉强度/MPa	54	
拉伸弹性模量/MPa	26 300	
泊松比	0.14	
断裂应变/%	0.32	
抗剪强度/MPa	25	
冲击韧度/$J\cdot cm^{-2}$	4.17	0.104
断裂功/$J\cdot m^{-2}$	7.90×10^3	5.94~11.30
热膨胀系数(0~900℃)/10^{-6} K^{-1}	0.69	0.54
热导率/4.18W·（cm·K）$^{-1}$	0.002 58（500℃），0.004 04（900℃），0.005 65（1 300℃）	
导温系数/$cm^2\cdot s^{-1}$	0.005 3（500℃），0.007 7（900℃），0.010 1（1 300℃）	
辐射系数（半球向）	0.84（60℃），0.78（787℃）	
烧蚀率/$mm\cdot s^{-1}$	≤0.45	

碳-石英材料在高温下的黏度约较石英玻璃的黏度大两个数量级，这是由碳纤维与石英基体所构成的紧密的网络结构所决定的。该结构既为碳和二氧化硅发生化学反应提供了充分的机会，从而提高它的烧蚀热；而且也阻滞了由于高温气流剪力所造成的剥蚀，降低了烧蚀率，因此，碳-石英复合材料具有良好的烧蚀性能。碳/石英材料的耐烧蚀性能优于高硅氧/酚醛，其制备工艺简便，生产周期短，可用于远程导弹的端头帽。这种材料是熔融型，与升华型碳基材料相比，在高焓热环境下的线烧蚀率大一些。

4.2 烧蚀型石英/石英复合材料

石英/石英材料是另一种典型烧蚀材料。人们知道天线罩是制导武器弹头结构的重要组成部分，它不仅要保护天线系统不受高速飞行造成的恶劣气动环境影响，使信号传输正常工作，而且是集透波、防热、承载和抗蚀等多功能于一体的部件。目前各类先进战术导弹的速度已达到4~12 Ma，天线罩的耐温要求在500~2 400℃以上，因此对材料除了耐高温外还要求较低的介电常数和介电损耗、热稳定性、良好的抗雨蚀和抗粒子侵蚀能力。有机-无机复合型烧蚀材料，虽然它的烧蚀性、力学性能很好，但由于它是碳化烧蚀型的材料，在烧蚀过程中在表面会形成电子屏蔽层，由此发展出一种三向石英编织物增强二氧化硅复合材料。

这是用高纯石英纤维（纱）编织物，经加热净化、浸渍胶状二氧化硅基体烧结而成为质地坚韧的各向异性材料。表11.4-10列出了一种牌号为AD-3DX三向石英/石英材料的性能。可以看出它的抗拉、抗压强度 和破坏应变随温度的升高而增大；拉伸和压缩模量却随温度的升高而降低；z轴向的强度比x-y轴向高。

三向石英/石英材料具有良好的介电性和耐烧蚀性能。它的韧性比石英玻璃大得多，是一种先进的天线窗介电-防热材料。可以用于远程导弹头的局部防热。但是这种材料价格相对来说较贵。为了降低成本，同时又开发了穿刺高硅氧增强二氧化硅介电-防热材料，其生产方法及性能与三向石英/石英材料基本相同或接近，仅仅是用高硅氧纤维替代石英纤维。

表11.4-10 牌号AS-3DX三向石英/石英材料的性能

温度/℃		21	982
抗拉强度/MPa	z	30.6	36.2
	x-y	23.9	29.2
拉伸模量/GPa	z	17.7	14.5
	x-y	14.5	13.4
拉伸破坏应变/%	z	0.20	0.26
	x-y	0.22	0.28
抗压强度/MPa	z	155.7	190.7
	x-y	39.4	190.7
压缩模量/GPa	z	19.8	13.8
	x-y	25.0	21.9
压缩破坏应变/%	z	2.10	4.30
	x-y	1.11	1.73
泊松比	z	0.11	~0.08
热导率/$W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$	z	0.783	1.194（704℃）
	x-y	0.798	1.194（704℃）
比热容/$L\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$		0.74	1.18
线膨胀系数/10^{-6} K^{-1}		0.529（21~704℃）	
介电常数（8.52 GHz）		3.05	3.02（800℃）
介电损耗角正切（8.52 GHz）		9×10^{-4}	2×10^{-4}（800℃）

三向编织石英/氮化硅、三向编织石英/磷酸盐和三向编织石英/石英材料的制备工艺基本相似，由于填充物为氮化硅、磷酸盐从而提高了材料的耐高温性，降低了复合材料的介电常数。

5 烧蚀材料的应用

5.1 烧蚀材料在导弹上的应用

烧蚀型复合材料在导弹上的应用，始于弹道导弹弹头的再入防热。从20世纪50年代至今，随着烧蚀型复合材料研制工作的进展，其质量轻、比强度高，且具有防热、隔热、透波等诸多功能的特性，使它在导弹上得到越来越广泛的应用。

人们知道弹头是导弹所携带的毁伤目标的专用装置。弹头结构一般由端头（鼻锥）、上下壳截锥体、天线窗和底遮板等组件组成。弹道导弹弹头再入大气层时，其速度高达每秒7 km左右，同时会产生极端严重的气动力、气动热和极其复杂的物理现象。弹头飞行的马赫数大于20，雷诺数大于10^8，滞止温度达8 000~10 000℃，弹头锥体表面温度也

在3 500℃左右，驻点压力超过10 MPa，驻点焓值达7 000 cal/g。其轴向过载大于40 g，气动噪声大于140 dB。在上述环境下飞行，由于高温的作用，可能使整个弹头烧毁或大面积烧损；由于高压和高过载的作用，可能使再入弹头结构破坏甚至完全解体；由于不对称的烧蚀会造成飞行不稳定，使弹头落点散布面增大。

5.1.1 烧蚀型弹头防热材料

美国早期的宇宙神（Atals）、大力神（Titan）、雷神（Thor）导弹弹头是采用热沉式技术，即采用热容量大、比热容高的金属如钨、钼、铜制作弹头的锥部，以吸收大量的气动热而防止熔化。由于这些材料密度大，使弹头结构笨重，吸热量不够大，故这种技术很快就被淘汰了，随后出现了烧蚀型防热方法。以美国为例，烧蚀型防热材料在导弹弹头上的应用见表11.4-11。

先进的战略导弹的弹头端头，目前一般采用细编穿刺三向碳/碳复合材料。与先前采用的模压玻璃/酚醛、高硅氧/酚醛复合材料相比较，其烧蚀机理有着本质上的区别，它主要利用材料在高温下升华吸热和辐射散热机制，以小得多的单位材料质量消耗来带走更多的热量。因此，既能缩小弹头端头的钝度，又能保持弹头烧蚀外形，有利于提高弹头的再入落速和命中精度。由于采用细编穿刺工艺，使碳/碳材料的密度提高，进一步改善了端头的烧蚀性能。

表11.4-11 导弹弹头的烧蚀型防热材料

导弹型号	弹头类型	数量	弹头外形	防热材料
民兵Ⅰ	MK—11（11A）	1	类锥-柱裙	玻璃/酚醛、高硅氧/酚醛
民兵Ⅱ	MK—11B（11C）	1	类锥-柱裙	高硅氧/酚醛（斜缠）
民兵Ⅲ	MK—12分导式多弹头	3	尖锥	碳/酚醛（模压端头）、高硅氧/酚醛
	MK—12A分导式多弹头	3	尖锥	三向碳/碳（端头）、碳/酚醛
海神（C—3）	MK—3分弹式弹头	6~10	钝卵形-尖锥	石墨（端头）、高硅氧/酚醛
三叉戟Ⅰ（C—4）	MK—4机动弹头	8	钝卵形-尖锥	三向碳/碳（端头）、碳/酚醛
三叉戟Ⅱ（D—5）	MK—5机动弹头	8	钝卵形-尖锥	三向碳/碳（端头）、碳/酚醛
MX	MK—21分导式多弹头	10	尖锥	细编穿刺三向碳/碳（端头）、碳/酚醛
侏儒	MK—21机动弹头	1	尖锥	细编穿刺三向碳/碳（端头）、碳/酚醛

弹头大面积防热层由高硅氧/酚醛发展为碳/酚醛复合材料。由于碳纤维在高温下不熔化、强度高、有效烧蚀热大，用作弹头大面积防热材料，碳/酚醛材料可以使弹头在再入过程中保持较完整的气动外形；同时，碳/酚醛不仅是很好的防热材料，还可起到结构材料的作用，可以减少弹头的结构重量。

5.1.2 弹头烧蚀型防热材料的多功能化

由于弹头再入环境因素的多样性，弹头烧蚀型防热材料也必然要求多功能化。新的功能要求不断提出，已超出了这类材料的单一烧蚀防热功能，其中再入热电离等离子体环境和大气粒子云环境就是必须考虑的两种再入环境的能力。

① 减少等离子体鞘的烧蚀型防热材料。弹头重返大气层时，由于其表面与周围稠密大气的高速摩擦和激波的压缩加热，使其温度急剧增高，造成气体分子和被烧蚀的防热材料均发生电离，在弹头周围形成一层被称为“等离子体鞘”的高温电离层。等离子体鞘的存在，不但使弹头与地面通信中断，形成“黑障”，自由电子进入弹头尾流还会引起雷达反射截面增大，对突防极为不利。要减轻“黑障”，就必须降低等离子体鞘中的自由电子密度。烧蚀型防热材料中电离势低的碱金属和碱土金属元素在燃烧过程中会产生大量自由电子，使电子密度显著增加。因此，减少烧蚀型防热材料中碱金属和碱土金属杂质含量，是降低自由电子密度的一个有效途径。控制碱金属含量最有意义的是占弹头表面积90%以上的锥壳碳/酚醛大面积防热层。用经过钝化处理的黏胶基碳纤维取代聚丙烯腈基和沥青碳纤维；并用高纯度的氨酚醛树脂取代钡酚醛树脂，二者复合制得碳/酚醛，烧蚀过程中产生的自由电子会有数量级的下降。同理，在烧蚀型防热材料中渗入亲电子的固体物质，例如WO_3，可以使防热材料在烧蚀过程中释放出亲电子物质，使其发挥“中和”自由电子的作用，也可以进一步降低自由电子的密度。

② 抗侵蚀的防热材料。弹头再入大气层，会遇到不利天气，即云、雾、雪甚至冰雹等；空气中亦存在着尘埃，这些固态或液态的水汽凝聚物粒子，大小不等，粒度从几微米到几毫米，通常分布在12 km以下的大气层中，称为粒子云。当弹头穿越粒子云时，使已在烧蚀中的弹头防热材料受到粒子群的撞击，大量的端头防热材料会被侵蚀掉，出现附加的质量损失，从而改变端头的形状和气动特性，影响弹头的落点精度。因此需要研制一种抗侵蚀的端头防热材料，这种新型材料称为全天候端头材料，意指在所有天候环境下均能保证完全再入。一般，碳基烧蚀材料对侵蚀敏感，易在侵蚀环境下呈脆性破裂而导致严重的机械剥蚀；而理想的抗侵蚀材料，如难熔金属钨、钼等，却又不耐烧蚀。解决办法是在碳/碳烧蚀材料中引入抗侵蚀组分（金属或其碳化物、氧化物），同时保持材料原有的耐烧蚀性能。工艺上可采用浸渍、金属丝混编、粉末增强及化学气相沉积等方法实现；用细编穿刺提高碳/碳预制体编织密度，并增加Z向纤维比例，亦有一定的效果。如果碳/碳材料在化学气相沉积时，用特殊的工艺添加金属组分，形成梯度功能材料，即由外层的富碳相逐渐过度到内层的富金属相。弹头再入时，端头外层的富碳相材料抗高空洁净大气的烧蚀，而内层的富金属相材料抗低空的粒子侵蚀。这样效果更好。

③ 介电烧蚀型防热材料。烧蚀型防热天线窗材料应耐高温，烧蚀时不形成碳化层，以免影响透波，以往采用石英玻璃。然而它脆性大，易破坏，可靠性差。用三向石英纤维增强的石英是一种陶瓷基复合材料，它耐高温、抗热振、透波性好，还兼有抗粒子云侵蚀、抗激光等功能。实际上，这种天线窗材料已经具备了多种功能。

5.1.3 烧蚀型弹头材料展望

目前，烧蚀型树脂基复合材料、碳/碳复合材料和陶瓷基复合材料均在弹头的各个部位发挥其某一主功能；各零部件装配组合，协调发挥诸多功能的联合作用，达到统一战术反击技术指标的作用。随着多维编织技术的进步，各种高技术新颖复合手段如混杂复合、梯度复合的出现，这些材料正在向多功能发展。

弹头技术的发展方向是：弹头整体小型化，轻型化；弹头机动再入、躲避拦截；抗核加固、抗侵蚀、隐身、提高突

防能力；采用精确制导、提高命中精度。这些设想的实现，哪一条也离不开复合型烧蚀材料的技术进步。

未来多功能材料弹头，可能是以多维编织碳纤维或陶瓷纤维为骨架，采用合理的力学和各种功能设计，将各种功能材料通过常规复合、功能梯度复合、混杂复合和组合等手段，制成集结构、防热、抗烧蚀、抗侵蚀、抗“黑障”、抗核爆、抗激光和隐身吸波等多功能于一体的复合材料。

5.2　烧蚀材料在固体火箭发动机上的应用

固体火箭发动机由燃烧室、推进剂药柱、喷管和点火器四个主要部分组成。作为导弹的动力装置，对发动机的主要要求是：“高能、轻质、可控”，即推进剂 要求高比冲、长寿命；发动机上的结构材料和功能材料要求质量轻，从而获得高的质量比；发动机推力可控制、可终止和再启动。

发动机工作时，燃烧室内推进剂燃烧产生的燃气温度高达 3 000℃以上，工作压强超过 5.5 MPa，含有大量颗粒的高温燃气流以 1 200 m/s 以上的高速通过喷管向后喷出、产生推力。随着燃气的喷出，伴有强烈的震动。由于发动机是导弹弹体的一部分，它还要承受轴压、弯曲、剪切等外载荷和气动加热的作用。

固体火箭发动机没有复杂的冷却系统、结构简单，它要在上述恶劣的工作环境下正常工作，必须要用高性能的材料制作。正是这些苛刻的要求促使复合材料得以迅速发展，而复合材料性能不断提高又使得发动机更轻、性能更好。

早期研制的固体火箭发动机喉衬是用合金钢制造的，一般在其内表面喷涂一层氧化锆之类的隔热涂层。随着推进剂能量提高、燃气温度增加和工作时间的增长，喉衬工作环境更加恶劣，尤其是喉部需承受高温、高压、高速、带凝聚相粒子的燃气机械冲刷、化学侵蚀和热冲击（热震），因而喉衬的喉部、收敛段（入口段）和扩张段（出口锥）逐步采用石墨和各种复合材料制造。外壳和连接件的材料也由金属发展到纤维缠绕复合材料、陶瓷基复合材料。

喉衬材料的演变，经历了氧化物陶瓷、高强高密石墨、热解石墨、难熔金属和多孔钨渗铜（银），直到现在普遍采用的多维编织碳/碳材料，碳/碳化硅，碳化硅/碳化硅。

收敛段、扩张段和背壁绝热件一般都采用绝热烧蚀材料，如高硅氧-酚醛的模压件或布带缠绕件。碳/酚醛材料在大型发动机中得到普遍应用，一般用在收敛段上的密度为 1.45 g/cm^3，而用在扩散段上的密度为 1.0 g/cm^3。

例如，海神 C3 导弹发动机喷管的喉衬采用石墨/酚醛复合材料，扩张段采用碳/酚醛作为防热层；三叉戟Ⅰ（C4）导弹的喷管喉衬为热解的石墨，扩张段用碳/环氧作为外结构层，内绝热层为碳/酚醛材料；三叉戟Ⅱ（D5）导弹的喷管喉衬采用三向碳/碳复合材料，扩张段为碳/酚醛材料，第二级发动机的延伸喷管出处为锥形碳/碳复合材料；MX 导弹发动机喷管的喉衬采用三向碳/碳材料，第二级喷管的收敛段的喉衬是一个整体的三向碳/碳编织件，由覆以碳/酚醛绝热层的钢结构件支撑，扩张段内层为碳/酚醛带缠绕而成，第三级喷管外壳为铝合金，收敛段和扩张段均用预浸渍石墨/酚醛布带制成绝热层，喷管延伸锥亦采用三向碳/碳材料。

5.3　烧蚀材料在返回式卫星中的应用

为了保护星体和卫星获得的信息，返回式卫星再入大气层不能像战略武器头那样以 20 倍声速再入。为此，采用钝头体和利用反推火箭或低空张伞等手段减速，所以再入热流密度小但时间长，烧蚀条件并不严重，但要求材料热导率低、耐热性好 。所以国外采用尼龙-酚醛树脂或低密度烧蚀材料，这些材料的烧蚀起始焓低、密度小、隔热性好，可以在较低的热流密度下发挥烧蚀防热作用，同时阻止热流传入内部。由于有些尼龙-酚醛树脂材料尺寸稳定性差，在成形后相当长的时间尺寸仍收缩，故改用螺旋手糊成形的涤沦-酚醛树脂，取得了良好的防热效果。

5.4　烧蚀材料在天地运输往返系统中的应用

天地往返运输系统（或称航天运输系统）包括飞船、航天飞机和空天飞机等。由于它们的总体方案、外形、飞行轨迹、飞行环境，特别是气动热环境不同，其防热结构系统的方案设计、结构形式、材料工艺也各有特点。基本类型为两种：一是在飞行器蒙皮上敷设不承载的外部防热层结构；二是在内部结构上设置同时具备结构与烧蚀防热两种功能的热结构。

各类航天运输系统的结构-烧蚀防热方案举例于表 11.4-12 中。

表 11.4-12　航天运输系统的防热-结构材料

飞行器类型	飞行器型号	防热-结构材料		
		高温区	较高温区	较低温区
飞船	美国双子星座飞船座舱	酚醛玻璃钢蜂窝加强的硅橡胶基低密度烧蚀材料 酚醛玻璃钢蜂窝夹层结构	镍基合金波纹板 + 隔热毡 钛合金蒙皮	钛合金蒙皮
	美国阿波罗飞船指挥舱	酚醛玻璃钢蜂窝加强的酚醛－环氧基低密度烧蚀材料 铝合金蜂窝舱壁		
	美国 Service 再入回收	泡沫橡胶 金属蒙皮		
	美国 CHEOPS 有效载荷返回飞行器	泡沫硅橡胶 铝合金蒙皮		
航天飞机	美国现有航天飞机	碳/碳热结构	氧化硅型刚性防热瓦 铝合金蒙皮	
	美国现有航天飞机（备用防热结构）	碳/碳热结构	碳/碳瓦和高温合金瓦（面板 + 隔热层） 铝合金蒙皮	钛合金多层壁板

续表 11.4-12

飞行器类型	飞行器型号	防热-结构材料		
		高温区	较高温区	较低温区
航天飞机	法国海尔梅斯航天飞机	碳/碳热结构（C/SiC 或 SiC/SiC 热结构）	（C或SiC）/SiC 盖板＋隔热层	氧化硅柔性隔热毡
			铝合金蒙皮	
	日本 HOPE 航天飞机	碳/碳热结构	高温合金蜂窝面板结构或氧化硅防热瓦	钛合金多层壁板或氧化硅柔性隔热毡
			铝合金蒙皮	
	美国航天飞机Ⅱ	碳/碳热结构	C/C 瓦或高温合金瓦（面板＋隔热层）	钛合金多层壁板
			铝合金蒙皮	
	日本 HOPE 航天飞机改型	碳/碳热结构	高温合金蜂窝面板结构或氧化硅防热瓦	钛合金多层壁板或氧化硅柔性隔热毡
			铝合金蒙皮	
空天飞机	美国未来选进航天器	镍基合金热管结构、难熔金属或碳/碳面板	弥散强化镍合金、华夫夹层和高温合金波纹芯或蜂窝夹层结构	钛合金多层壁板
	美国国家空天飞机	热管结构（碳/碳热结构）	陶瓷或金属基复合材料结构（高温合金结构）	快速凝固钛合金结构
	英国霍托尔空天飞机	碳/碳热结构	碳/陶瓷面板＋隔热层（高温合金波纹板＋隔热层）	钛合金波纹夹层面＋隔热毡
	德国桑格尔空天飞机	碳化硅/碳化硅、碳/碳热结构	高温合金波纹板多层壁面板＋隔热层	钛合金多层壁板

6 烧蚀材料的选择

影响烧蚀材料选择的因素很多，其中最主要的有两方面的内容，一是材料的防、隔热性能选择，二是材料结构工艺性能的考虑。此外，材料在真空、紫外辐射及电子、质子辐照下的工作能力应予以适当的考虑。一般设计师往往对前一问题考虑得多，而对后一问题容易忽视。实际上，“阿波罗”飞船及其他航天器防热设计的经验都证明，材料的防、隔热性能通常只影响设计的先进性，而材料的结构工艺性能，尤其是烧蚀材料与基体结构材料间的相容性，将影响防热结构工作的成败，必须予以特别的重视。

6.1 烧蚀材料防热性能的选择

由前面的定性分析可知，从防热设计的观点来说，烧蚀材料的热物性应具有以下特点：

① 热解温度低、热解热大；

② 气化分数高，能产生较多的热解气体注入边界层；

③ 热解气体有尽可能高的比热容；

④ 材料具有密度小、热导率低、比热容大的特点，即应有尽可能小的 $k\rho/c_p$ 值；

⑤ 热解后生成的固体炭具有热导率低、表面辐射系数高的特点。此外，要求炭层有一定的抗气动冲刷强度。

上述各物性之间的关系是极为复杂的，而有些要求还互相矛盾。例如，随着材料密度的下降和气化分数的增加，必然带来炭层的疏松和强度的降低，使炭层在气流冲刷下产生严重的机械剥蚀，引起烧蚀量的增大和背面温升的提高。相反，在材料中适当地加入一些含有 SiO_2 的填料，可以增加炭层的强度和抗氧化能力，但又必然会导致材料密度的增加和热导率的提高。由此可见，离开一定的环境条件，离开对材料各性能的综合分析比较，抽象地从某个物性参数的高低来评价材料是无意义的。烧蚀材料防热性能的综合比较是通过烧蚀试验来完成的，其办法是把各种烧蚀材料制成具有同样面密度的烧蚀试件，然后在同样的热流密度、比热焓和压力参数下用等离子电弧加热器对试件进行加热，记录试件的表面温度、背面温升及试验前、后试件的长度、质量，求得材料的线烧蚀速率、质量烧蚀率等参数。

不同的烧蚀材料所适应的热环境不同，在一种加热条件下，性能很出色的防热材料，在另一种加热条件下可能完全不适应。例如，玻璃/酚醛及高硅氧/酚醛都曾是中、远程导弹的主要防热材料。这类材料在烧蚀过程中会在表面形成一层黏性液体保护膜；然而卫星、飞船的再入条件下，由于热流密度低，不足以使无机纤维熔化形成液膜，而另一方面作为基体材料的酚醛树脂则不断地炭化。这样一来，玻璃纤维及高硅氧纤维就会失去树脂的支持而使材料开裂，造成严重的热破坏。这类材料的密度及热导率又比较大，所以随着加热时间的延长，面温升会迅速升高。与此相反，一些有面纤维增强的酚醛塑料如尼龙酚醛，在高热流密度、高气动剪力条件下，由于炭层疏松、机械剥蚀严重，根本无法工作。然而在卫星、飞船再入条件下，它却是一种典型的烧蚀材料。

6.2 烧蚀材料的结构工艺性能

返回式航天器在整个飞行过程中，会遇到从－100℃至几千摄氏度这样大跨度的温度变化环境。烧蚀材料在低温下的拉伸破裂是烧蚀防热结构破坏的主要形式，破坏的主要原因是温差热应力。一般来说，有机烧蚀材料都有比金属材料大得多的线膨胀系数，因此在常温条件下配合在一起的烧蚀防热层与承力结构，在低温条件下防热层就要受拉，结构壳体就要受压，产生于防热层中的拉伸应力，加上开口附近产生的应力集中就很容易使防热层开裂。从而导致整个结构的

破坏。为避免出现这类灾难性的事故，在设计选材过程中，必须充分考虑烧蚀材料与承力结构之间的热相容性。为此，要求烧蚀材料具有以下性能：

① 尽可能接近于承力结构材料的线膨胀系数和稳定的结构尺寸；

② 较低的脆-塑转变温度，以使烧蚀材料在星际飞行的低温环境下仍保持一定的延伸率，不易机械破损。

材料的线膨胀系数是材料本身的一种属性。因此要改变材料的线膨胀系数就得改变材料的成分或复合材料的铺层方向。显然，改变树脂与纤维的含量比例，改变增强纤维的成分，可以适当地调节材料的线膨胀系数，但随之而来的问题是防热性能的同时改变。在有机纤维中混入少量无机纤维，可以在宏观上明显改变材料的线膨胀系数值，使数值减小，然而又会产生两种纤维微观上不相容的新问题。在温度变化过程中，不同属性的纤维之间会产生许多小裂纹，使产品无法投入实际使用。

有机纤维增强的复合材料存在的另一个问题是尺寸稳定性差。由于一般纤维材料都是通过熔融树脂抽丝的办法得到的。纤维内本身存在一定的内应力，加上纤维材料与酚醛树脂的线膨胀系数不一致，因此在加温加压下固化的增强塑料(实际上是酚醛树脂的固化)，一回到常温状态，材料的宏观尺寸就会发生明显的变化。这种尺寸变化，一部分是由材料的热胀冷缩性产生，而另一部分则是由材料温度改变后纤维与树脂间互相作用的结果。这两种影响的同时存在，使材料的宏观特性偏离正常的热胀冷缩规律。试件测量结果表明，经 130℃保温固化的有机纤维增强塑料，再次升温至 70℃以上时，材料宏观线膨胀系数将会突然下降，甚至变成负值。这种现象，对防热结构是极为危险的。为此必须设法使烧蚀材料恢复正常的热胀冷缩属性和稳定的尺寸。解决问题的途径是对固化后的产品坯体进行长时间的后热处理，以使纤维与树脂间存在的预应力通过材料的蠕变来得到松驰。后热处理的规范视材料配方及纤维成分的不同而不同，需要通过大量的工艺试验来摸索。为了防止材料在长时间加热处理过程中的表面氧化，这类后热处理最好在真空或惰性气体环境中进行。

硅橡胶、热塑环氧等填充于蜂窝芯子内的低密度烧蚀材料通常都有比镁铝合金大得多的线膨胀系数。改进这类材料与基体结构之间的热相容性的主要手段是改变材料的配方，尽可能地降低材料的脆－塑转变温度，使材料在低温工作状态下仍处于弹塑性状态。另一途径是采用互相断开的小蜂窝芯的拼接来代替整体蜂窝芯子，使烧蚀材料不会因蜂窝芯子的断裂而破坏。

6.3　烧蚀防热结构设计

防热结构通常由防热层、隔热层及承力结构三部分组成。对烧蚀防热结构而言，防热层主要是指烧蚀层。隔热层一般由轻质无机纤维毡、多层隔热材料、硬质泡沫塑料等材料组成，它的作用是把高温防热层与内部承力结构相隔开，以阻止或延缓外部热量传入舱内，保证舱壁结构在整个飞行过程中始终不超过容许的最大温升值。有时，为简化材料工艺，用加厚防热层的办法来代替专门的隔热层，这时防热层与隔热层就合二为一了。承力结构是航天器的骨架，它除了保持航天器具有一定气动外形外，往往还在它上面直接安装部分仪器设备，因此它必须承受再入过程中遇到的气动外压及制动过载。所谓烧蚀结构设计，主要是指如何合理地处置这三部分结构的关系并把它们有机地组合在一起。

6.4　烧蚀防热结构测试

烧蚀率是衡量抗烧蚀性能的最主要的指标之一。烧蚀材料的烧蚀可以分为表面烧蚀和体积烧蚀。表面烧蚀（又称为线烧蚀）指发生在结构表面的烧蚀，主要包括表面材料与环境气流的热化学反应、材料的熔化、蒸发（升华）、高速粒子撞击（侵蚀）以及机械剥蚀引起的质量损失；体积烧蚀指结构内部材料在较低温度下（相对于表面烧蚀而言）因热化学反应（热解反应和热氧化反应）导致的质量损失。两种烧蚀过程相互耦合，没有明确的分界，均包含多种复杂的质量和能量的传递过程，目前还没有包含两种烧蚀过程的统一的物理和数学模型。由于两种烧蚀过程各有其特点，建立不同的烧蚀模型进行分析是合理的，也是目前被广泛采用的方法。

按气动热化学烧蚀理论的观点，燃气流在材料表面形成层流或湍流附面层，其中具有氧化性的气相组分经过附面层向壁面扩散，在高温下与壁面材料发生氧化反应，壁面材料的消耗用去了部分欲向内层扩散的氧化气相组分，同时也带走了大量的热量，有效地保护了基体，而壁面的退移即为线烧蚀率。材料的线烧蚀率的得出一般都要通过烧蚀试验，由下式得出

$$R_d=\frac{\Delta d}{t}=\frac{d_1-d_2}{t}$$

式中，R_d 为材料的平均线烧蚀率；d_1 为试样原始高度，mm；d_2 为试样烧蚀后的高度，mm；t 为烧蚀时间，s。

上式得出的只是材料的烧蚀前后高度变化值，如果要得到不同时刻的烧蚀率，则需要做大量的试验，费时、费力、费钱。通过有限元数值计算的方法推算航天飞行器防热部件在烧蚀条件下高度随时间的变化规律，可较好地模拟防热部件的烧蚀规律。

防热结构既为航天员和有效载荷提供了承受再入气动热的防护，又需承受各种飞行环境的考验。在起飞段，主要是过载、冲击、噪声、振动等力学环境；在轨道运行段，主要是高低温交变及真空、辐射环境；再入大气层时，主要是气动加热以及与之相应的气动环境。由于再入段的环境最复杂、最恶劣，所以单靠分析难以研制出合格的防热结构。美、苏最初研制载人飞船的经验认为，全尺寸返回舱的飞行试验是验证烧蚀防热结构的唯一方法。为了确保飞行试验的成功，必须在飞行前进行多种地面模拟试验。

地面试验的关键是比较真实地模拟防热结构的工作环境，或者比较真实地从试验结果来预测防热结构的性能。要做到这点，必须对设计、材料、工艺以及试验设备等各个环节都有深刻的理解，并且将分析计算与试验工作密切配合起来。以达到以下目标：

① 采用综合性能指标，评选出真正性能优越的防热材料；

② 用较小的试件进行试验，再现整个结构的工作状态；

③ 从较简单的试验得出数据，从而进行修正分析计算；

④ 对各类大型地面再入加热模拟试验装置的模拟真实性作出明确的判断，以求用最合理的试验手段，鉴定防热结构的可靠。

6.5　燃气流风洞试验

使用化学燃料的燃烧产物作工质的高速风洞，既可以产生实际飞行的气流状态，又对试验件进行加热。这种加热模拟器试验尺寸很大，加热功率极高，完全可以进行防热结构全尺寸试验件的再入模拟试验。美国 NASA 兰利研究中心的热结构风洞就是这种装置的典型例子。该设备厂 1960 年开始研制，1975 年投入研究试验。试验直径达 2.4 m，加热功率达 100 MW，燃烧室压力可达 27 MPa，燃气流量 450 kg/s，总温 3 500 F，试验马赫数 7.1～7.8，运行时间不超过 140 s。

燃气风洞的最大优点是可以做全尺寸真实结构的加热试

验，任何其他加热器都无法实现过 100 MW 的加热功率。燃气流风洞的主要缺点有两个：一是运行时间较短，无法模拟飞船长达 600 s 以下的再入加热；二是工质为燃气，与空气的差别较大。

6.6 等离子电弧风洞

利用等离子电弧加热气体，然后使气流通过喷管产生亚声速或高超声速高温气流，模拟飞船再入的气动加热。这是一种较理想的再入模拟方法，它能比其他设备更多地模拟再入加热的主要参数，如热流密度、气体总比焓、马赫数、剪力、压力和加热时间等，气体的成分和气流环境也比较真实。因此，电弧加热烧蚀风洞是解决防热结构各种问题的主要试验手段。

表 11.4-13 列出了美国飞船研制中使用的一些主要电弧加热设备，这些设备广泛地用来进行烧蚀材料的筛选、性能评定、防热方案和概念研究以及热结构鉴定试验。但是，只有增大试件尺寸才可以进行热结构上一些窗门、通孔、天线、口盖、潜望镜、姿控发动机等特殊部位真实结构的模拟试验。基于这种认识，美国 NASA 研制 IHF 60MW 的电弧烧蚀风洞，见表 11.4-14。

表 11.4-13 美国飞船防热结构研究的主要电弧风洞

Ames 空间研究中心	Johnson 空间研究中心	Langley 空间研究中心
20 MW 导管装置	1.5 MW 电弧风洞	5 MW 电弧加热设备
60 MW 导管装置	5 MW 再入结构试验设备	10 MW 再入结构试验设备
20 MW 电弧风洞	10 MW 再入材料与结构评定设备	

苏联在发展载人航天工程中，也研制了许多再入加热模拟设备，其中也是以电弧烧蚀风洞为主力试验设备。俄罗斯中央机械研究院 TSNIMASH 热交换中心有现代欧洲最大的电弧烧蚀风洞 U—15T—1，它曾经为苏联的载人飞船和航天飞机做了许多防热结构实验。表 11.4-15 列出了该设备的主要性能参数。

表 11.4-14 美国 NASA 60MW IHF 加热设备主要性能

电弧功率/MW	马赫数/Ma	喷管出口尺寸/mm	总比焓/MJ·kg^{-1}	热流密度/kW·m^{-2}	驻点压力/MPa	运行时间/s
42	5～7.5	ϕ600	23	235	0.077 7	1 800

表 11.4-15 俄罗斯的 U—15T—1 50MW 电弧风洞性能

电弧功率/MW	马赫数/Ma	喷管出口尺寸/mm	总比焓/MJ·kg^{-1}	热流密度/kW·m^{-2}	驻点压力/MPa	运行时间/s
≤50	6～85	ϕ1 000	≤10	120	0.01～4.0	≤1 200

7 烧蚀材料的新近研究和展望

随着航空和航天技术的发展，对烧蚀材料的综合性能水平提出了更高的要求。对材料在超高温、超高速气流、超高速粒子流及高过载等复杂环境下的性能表征和热损耗机理的研究日趋迫切，弄清烧蚀材料的宏观、微观演化规律，控制材料的失效与破坏，研制材料优化设计软件，进行材料的虚拟设计与选材，这些都是主要的研究内容。

在烧蚀材料的研究中先进的碳/碳复合材料和先进碳/酚醛复合烧蚀材料是重中之重。烧蚀材料的主要研究内容包括以下几个方面：先进碳/碳复合材料技术；先进碳/酚醛树脂烧蚀材料；先进碳/碳化硅、碳化硅/碳化硅复合材料，低成本的碳/碳复合材料；新型防热复合材料跟踪、探索和烧蚀材料的修补技术。此外，随着纳米技术的发展，由于纳米颗粒的引入，材料的力学性能，光电等性能均可以得到改善，研究纳米技术在烧蚀防热领域的应用也是当前的热点。

编写：谭寿洪（中国科学院上海硅酸盐研究所）
王艳香（中国科学院上海硅酸盐研究所）
唐惠东（中国科学院上海硅酸盐研究所）
黄校先（中国科学院上海硅酸盐研究所）

参 考 文 献

1 徐烈，方荣生，马庆芳．绝热技术．北京：国防工业出版社，1990

2 吴同庚，王圣妹，章宗德等．高温隔热材料热物性的预测和优化研究．无机材料学报，1997，12（2）：207～210

3 Shahin A Z. Optimal Insulation Ducts in An Extraterrestrial Applications. International Journal of Energy Research，2004，28（3）：195～204

4 Mohammad S Alhomoud. Performance Characteristics And Practical Applications of Common Building Thermal Insulation Materials. Building and Environment，2005，40：351～364

5 Aram Mekjian. Fire Hardened Composites for Improved Safety. 45th International SAMPLE Symposium（Proceedings），2000：1204～1210

6 Zoitos B K，Boymel P L M. Isofrax，A New Soluble High-Temperature Fiber. Am Ceram Soc Bull，1999，78（12）：57～62

7 周立鸣，邓蔚．纳米孔硅质绝热材料．保温材料与节能技术，2000，（5）：11～16

8 咸才军．纳米建材：纳米孔超级绝热材料．北京：化学工业出版社，2003

9 王光仁．VIP高效隔热复合材料．见：2003年中国聚氨酯行业整体淘汰ODS国际论坛论文集．北京：2003，132～136

10 刘静编著．微米/纳米尺度传热学．北京：科学出版社，2001

11 施剑林．现代无机非金属材料工艺学．长春：吉林科学技术出版社，1993

12 一ノ濑升，尾崎义治，贺集诚一郎著．超微颗粒导论．赵修建，张联盟译．武汉：武汉工业大学出版社，1991

13 Ganguli D and Chatterjee M. Ceramic Powder Preparation: a Handbook. The United State，Kluwer Academic Publishers，1997

14 Eastman J A，Thompson L J，Marshall D J. Synthesis of Nanophase Materials by Electron Beam Evaporation. Nanostructured materials，1993，2：377～382

15 黄政仁，江东亮．SiC和Si_3N_4纳米陶瓷粉体制备技术．硅酸盐学报，1996，24（5）：570～577

16 黄生乔，马兵．微波等离子体化学合成纳米粉体材料研究与应用．过程工程学报，2002，2（6）：564～569

17 Yolath D，Sickafus K E. Synthesis of Nanosized Ceramic Oxide Powders by Microwave Plasma Reactors. Nanostructured materials，1992，1：427～437

18 Luce M，Herlin N，Musset E，Cauchetier M. Laser Synthesis of Nanometric Silica Powders. Nanostructured Materials，1994，4（4）：403～408

19 程永亮，宋武林，谢长生．燃烧法制备氧化物纳米材料的研究进展．材料导报，2003，17（7）：70～71

20 Li J G，Gao L，Sun J，et. Synthesis of Nanocrystalline Titanium Nitride Powders by Direct Nirtidation of Titanium Oxide. J Am Ceram Soc，2001，84（12）：3045～3047

21 Li Y G，Gao L. Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Niobium Nitride Powders. J Am Ceram Soc，2003，86（7）：1205～1207

22 Gao L，Li J G. Preparation of Nanostructured Hexagonal Boron Nitride Powder. J Am Ceram Soc，2003，86（11）：1982～1984

23 李懋强．湿化学法合成陶瓷粉料的原理和方法．硅酸盐学报，1994，22（1）：85～91

24 Bogush G H，Zhkoski C F. Study on the Formation of Monodisperse Silica Powders. In：Mackenzie J D，Ulrich D R，eds. Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics. New York：John Wiley，1998：477～486

25 张颖，林书玉，房喻．声化学新发展——纳米材料的超声制备．物理，2002，31（2）：80～83

26 杨华明，黄承焕，宁晓岚等．微波合成无机纳米材料的研究进展．材料导报，2003，17（11）：36～39

27 李继光，孙旭东等．湿化学法合成α—A1203纳米粉．材料研究学报，1998，12（1）：105～107

28 Mercera P D L，Van Ommen J G，Doesburg E B M，et al. Influence of Ethanol Washing of the Hydrous Precursor on the Textural and Structural Properties of Zirconia. J Mater Sci，1992，27：4890～4898

29 Duran P，Villegas M，Capel F，et al. Nanostuctured and Near Defect-free Ceramics by Low-temperature Pressureless Sintering of nanosized Y-TZP Powders. J Mater Sci，1997，32：4507～4512

30 Kim B C，Lee J H，Kim J J，Ikegami T. Rapid Rate Sintering of Nanocrystalline Indium Tin Oxide Ceramics: Particle Size Effect. Mater Lett，2002：52：114～119

31 李江，潘裕柏，张俊计，黄莉萍，郭景坤．共沉淀法制备钇铝石榴石（YAG）纳米粉体．硅酸盐学报，2003，31（005）：490～493

32 Li W，Zhou M W，Shi J L. Synthesizing Nano $LaAlO_3$ Powders via Coprecipitation method. Materials Letters，2004，58：365～368

33 Tsai M S. Powder Synthesis of Nano Grade Cerium Oxide via Homogenous Precipitation and its Polishing Performance. Materials Science and Engineering B，2004，110：132～134

34 张绍岩，丁士文等．均相沉淀法合成纳米ZnO及其光催化性能研究．化学学报，2002，60（7）：1225～1229

35 刘超峰，胡行方，祖庸．以尿素为沉淀剂制备纳米氧化锌粉体．无机材料学报，1999，14（3）：391～396

36 Chen P L，Chen I W. Sintering of Fine Oxide Powders: I，Microstructural Evolution. J Am Ceram Soc，1996，79（12）：3129～3141

37 丁子上，翁文剑．溶胶-凝胶技术制备材料的进展．硅酸盐学报，1993，21（5）：443～450

38 王宁，李蔚，赵梅瑜，殷之文．纳米β-$BiNbO_4$粉体的低温合成．硅酸盐学报，2003，7（3）：336～338

39 王宏志，高濂，李炜群，李强．高分子网络凝胶法制备纳米α-Al_2O_3粉体．无机材料学报，1999，14（5）：813～817

40 Zhou D X，Huang G H，Chen X P，et al. Synthesis of $LaAlO_3$ via Ethylenediaminetetraacetic Acid Precursor. Materials Chemistry and Physics，2004，84：33～36

41 戴健，温廷琏，吕之奕．醇盐水解法制备的纳米级稳定氧化锆细粉．无机材料学报，1993，8（1）：51～55

42 高濂，陈锦元，黄军华，严东生．醇盐水解法制备二氧化钛纳米粉体．无机材料学报，1995，10（4）：423～

427

43 张琳，朱广军，罗军，王恒志．醇盐水解法制备纳米级Sb_2O_3粒子．化学世界，2003，44（12）：619～621

44 唐芳琼，侯莉萍．单分散纳米二氧化钛的研制．无机材料学报，2001，16（4）：615～619

45 Zhang R B，Gao L．Preparation of Nanosized Tiatnia by Hydrolysis of Alkoxide Titanium in Micelles．Materials Research Bulletin，2002，37：1659～1666

46 Lin J D，et al．Coprecipitation and Hydrothermal Synthesis of Ultrafine 5.5mol% CeO_2-2mol% YO1.5-ZrO_2 Powders．J Am Ceram Soc，1997，80（1）：92～98

47 张建荣，高濂．纳米晶氧化锡的水热合成与表征．化学学报，2003，61（12）：1965～1968

48 Xiong Z X，Huang J R，Fang C，et al．Hydrothermal Synthesis of (Zr，Sn) TiO_4 Nano-powders for Microwave Ceramics．J Euro n Ceram Soc，2003，23（14）：2515～2518

49 高瑞平，李晓光，施剑林，周玉，傅正义编著．先进陶瓷物理与化学原理及技术．北京：科学出版社，2001

50 Sangeeta D Ramamurthi，Zhengkui Xu，David A Payne．Nanometer-sized ZrO2 Particles Prepared by a Sol-emulsion-gel Method．J Am Ceram Soc，1990，73（9）：2763～2765

51 Gao L，Qiao H C，Qiu H B，et al．Preparation of Ultrafine Zirconia Powder by Emulsion Method．J Euro Ceram．Soc，1996，16：437～440

52 宋杰，陈晓明，闫玉华．微乳液法在纳米粒子制备中的应用．材料导报，2003，17：36～38

53 Mayo M J．Processing of Nanocrystalline Ceramics From Ultrafine Particles．International Materials Reviews，1996，41（3）：85～105

54 李蔚．纳米氧化锆粉体制备与纳米Y-TZP材料烧结的研究．[博士学位论文] 上海：中国科学院上海硅酸盐研究所，1999

55 陈少贞，陈森凤．湿化学法制备ZrO_2超细粉的团聚机理、表征及控制材料导报，1996，3：39～45

56 周祖康，顾惕人，马季铭．胶体化学基础．北京：北京大学出版社，1991

57 Ready M J，Lee R R，et al．Processing and Sintering of Ultrafine MgO-ZrO_2 and (MgO，Y_2O_3) -ZrO_2 powders．J Am Ceram Soc，1990，73（6）：1499～1503

58 Kaliszewske M S，Heure A H．Alcohol Interation with Zirconia Powders，J Am Ceram Soc，1990，73（6）：1504～1509

59 徐跃萍，郭景坤，黄校先．ZrO_2-Y_2O_3超细粉烧结动力学的研究．硅酸盐学报，1992，20：35～41

60 Qiu H B，Gao L，Feng C D，et al．Preparation and Characterization of Nanoscale Y-TZP Powder by Hetergeneous Azeotropic Distillation．J Mater Sic，1995，30（21）：5508～5513

61 周亚松，范小虎．纳米TiO_2-SiO_2复合氧化物的制备与性质．高等学校化学学报，2003，24（7）：1266～1270

62 Preparation of $Bi_4Ti_3O_{12}$ Ceramics via a High-energy Ball Milling Process．Materials Letters，2001，51：108～114

63 Xue J M，et al．Nanosized Barium Titanate Powder by Mechanical Activaiton．J Am Ceram Soc，2000，83（1）：232～234

64 Yang Z G，Shaw L L．Synthesis of Nanocrystalline SiC at Ambient Temperature Through High Energy Reaction Milling．Naostructured materials，1996，7（8）：873～886

65 Kong L B，Ma J，Huang H．Low Temperature Formation of Yttrium Aluminum Garnet from Oxides via a High-energy Ball Milling Process．Materials Letters，2002，56：344～348

66 Ye X R，Jia D J，Yu J Q，et al．One-step Solid-state Reactions at Ambient Temperatures - a Novel Approach to Nanocrystal Synthesis．Adv Mater，1999，11（11）：941

67 Li F，Yu X H，Pan H J，et al．Synthesis of MO_2（M = Si，Ce，Sn）Nanoparticles by Solid-state Reactions at Ambient Temperature．Solid State Sciences，2000，2：767～772

68 李道华，叶向荣，忻新泉．纳米材料的室温（湿）固相合成．化学研究与应用，1999，11（4）：415～418

69 徐康，刘建军等．用冲击波合成法制备纳米铁酸锌粉体．无机材料学报，1997，12（5）：759～762

70 董越，陈诩，刘江，董庆东．爆炸合成的钎锡矿型氮化硼（wBN）的砂轮制品．超硬材料与工程，1997，1：7～16

71 李懋强．关于陶瓷成型工艺的讨论．硅酸盐学报，2001，29（5）：466～470

72 Chen D J，Mayo M J．Densification and Grain Growth of Ultrafine 3mol% Y_2O_3-ZrO_2 Ceramics．NanoStructured Materials，1993，2（5）：469～478

73 Gao L，Li W，Wang H Z，et al．Fabrication of Nano Y-TZP Materials by Superhigh Pressure Compaction．J Euro Ceram Soc，2001，21：135～138

74 Groot Zevert W F M，Winnubst A J A，Theunissen G S A M，Burggraaf A J．Powder Preparation and Compaction Behavior of Fine-grained Y-TZP．J Mater Sci，1990，25：344～345

75 Shi J L，Lin Z X，Qian W J，Yen D S．Characterization of Agglomerate Strength of Copercipitated Superfine Zirconia Powders．J Euro Ceram Soc，1994，13：265～273

76 Ivanov V，Kotov Y A，Samatov O H，et al．Synthesis and Dynamic Compaction of Ceramic Nano Powders by Techniques Based on Electric Pulesed Power．NanoStructured Materials，1995，6：287～290

77 李晓杰，张越举，王金相等．ITO纳米粉末爆炸压实烧结致密化陶瓷靶材研究．材料科学与工程学报，2004，22（1）：12～14

78 袁望治，劳令耳，郭捷等．素坯高压成型对纳米4YSZ烧结的影响．材料科学与工程学报，2003，21（1）：53～56

79 李亚利，梁勇，佟百运等．纳米非晶Si_3N_4粉的超高压低温烧结．材料研究学报，1997，11（5）：473～478

80 Mayo M J，Siegel R W，Narayanasamy A，Nix W D．Mechanical Properties of Nanophase TiO_2 as Determined by Nanoindentation．J Mater Res，1990，5（5）：1073～1082

81 Hahn H，Logas L，Averback R S．Sintering Characteristics of Nanocrystalline TiO_2．J Mater Res，1990，5（3）：609～614

82 Siegel R W．Synthesis and Properties of Nanophase Materials．Materials Science and Engineering，1993，A168：189～197

83 李蔚，高濂．橡胶等静压成型制备纳米Y-TZP陶瓷．无机材料学报，2002，17（6）：1297～1300

84 张宗涛等．纳米氧化锆粉末的塑性挤制成型研究．无机材料学报，1996，11（3）：565～569

85 Majling J，Znaik P，Palova A，et al．Sintering of the Ultrahigh Pressure Densified Hydroxyapatite Monolithic Xerogels．J Mater Res，1997，12（1）：198～202

86 谢志鹏，罗杰盛，李建保．陶瓷注射成型研究进展．陶瓷科学与工艺，2003，5：16～18

87 Miller K T，Zukoski C F．Osenotic Consolidation of Suspensions and Gels．J Am Ceram Soc，1994，77（9）：2473～2478

88 谢志鹏，苗赫濯．精密陶瓷部件近净成型技术的发展．

真空电子技术，2002，3：10～14
89 郭文利，徐廷献，李爱华．纳米氮化硅制备天线罩材料介电性能的研究．硅酸盐学报，2003，31（7）：698～701
90 Varma H，Vijayan S Pi，Babu Sn S．Transparent Hydroxyapatite Ceramics through Gelcasting and Low-Temperature Sintering．J Am Ceram Soc，2002，85［2］：495～499
91 Kumar K N P，Keizer K，Burggraaf A J，Okubo T，Naganno-to H，Morooka S．Densificaiton of Nanostuructrued Titania Assisted by a Phase Transformation．Nature，1992，382（2）：48～51
92 Kan Y M，Wang P L，Li Y X，et al．Fabrication of Textured Bismuth Titanate by Templated Grain Growth Using Aqueous Tape Casting．J Euro Ceram Soc，2003，23：2163～2169
93 施剑林．固相烧结——I 气孔显微结构模型及其热力学稳定性，致密化方程．硅酸盐学报，1997，25（5）：499～513
94 施剑林．固相烧结——II 粗化与致密化关系及物质传输途径．硅酸盐学报，1997，25（6）：6579～6582
95 施剑林．固相烧结——III 实验：超细氧化锆素坯烧结过程中的晶粒与气孔生长及致密化行为．硅酸盐学报，1998，26（1）：1～13
96 Theunissen G S A M，Winnubst A J A，Burggraaf A J J．Sintering Kinetics and Microstructure Development of Nanoscale Y-TZP Ceramics．J Euro Ceram Soc，1993，11：315～324
97 Duran P，Villege M，Capel F，Recio P，Moure C．Low-temperature Sinering and Microstructrural Development of Nanocrystalline Y-TZP powders．J Euro Ceram Soc，1996，16：945～952
98 徐跃萍，郭景坤，黄校先．Y-TZP 陶瓷晶粒生长的控制．硅酸盐学报，1992，20：360～364
99 Xue L A，Chen I W．Development of Superplastic Structural Ceramics．J Am Ceram Soc，1990，73（9）：2585～2609
100 Vladimir V Srdic，Markus Winterer，Horst Hahn．Sintering Behavior of Nanocrystalline Zirconia Doped with Alumina Prepared by Chemical Vapor Synthesis．J Am Ceram Soc，2000，83（8）：1853～1860
101 Feng C D，Shi E W，Guo J K，et al．Characterization and Fast Firing of Nanoscale ZrO_2 + 3mol% Y_2O_3 Ceramic Powder prepared by hydrothermal processing．Mater Syn Pro，1995，3（1）：31～37
102 Feng C D，Qiu H B，Guo J K，et al．Fast firing of nano ZrO_2 + 2.8mol% Y_2O_3 Ceramic Powder Synthesized by the Sol-gel process．J Mater Syn Pro，1995，3（1）：25～29
103 Chen D J and Mayo M J．Rapid Rate Sintering of Nanocrystalline ZrO_2-3mol% Y_2O_3．J Am Ceram Soc，1996，79：906～912
104 Chen Y W，Wang X H．Sintering Dense Nanocrystalline Ceramics without Sinal-stage Grain Growth．Nature，2000，404（6774）：168～171
105 Lee Y，Kim Y W．Fabrication of Dense Nanostructured Silicon Carbide Ceramics through Two-step Sintering．J Am Ceram Soc，2003，86（10）：1803～1805
106 Skandan G．Processing of Nanostructured Zirconia Ceramics．Nanostructured Materials，1995，5（2）：111～126
107 Bourell D L Kaysser W．Sol-gel Synthesis of Nanophase Yttria-stablilized Tetragonal Zirconia and Densification Behavior Below 1600K．J Am Ceram Soc，1993，76（3）：705～711
108 Mitomo M，Kim Y W，Hirotsuru H．Fabrication of Silicon Carbide Nanoceramics．J Mater Res，1996，11（7）：1601～1604
109 Edward S A，Nathaniel J G，Assushi N，Jackie Y Y．Nanostructure Proessing of Hydroxyapatite-based Bioceramics．Nano Lett，2001，1（3）：149～153
110 Seal S，Kuriy S C，Georgieva P，Agarwal A．Manufacturing Nanocompostie Parts：Present Status and Future Challenges．MBR Bull，2004，29（1）：16～21
111 Chaim R，Hefetz M．Fabrication of Dense Nanocrystalline ZrO_2-3wt% Y_2O_3 by Hot-isostatic Pressing．J Mater Res，1998，13（7）：1875～1880
112 Boutz M M R，Winnubst L，Burggraaf A J．Low-Temperature Sinter-Foring of Nanostructured Y-TZP and YCe-TZP．J Am Ceram Soc，1995，78（1）：121～128
113 Hague D C，Mayo M J．Sinter-Forging of Nanocrystalline zirconia：II，Simulation．J Am Ceram Soc，1999，82（3）：541～555
114 Skandan G，Hahn H，Kear B H，et al．The Effect of Applied Stress on Densification of Nanostructured Zirconia during Sinter-forging．Mater Lett，1994，20：305～309
115 Uchic M，Hofler J J，Flick W J，et al．Sinter-forging of Nanophase TiO_2．Scr Metall Mater，1992，26：791～796
116 Winnubst A J A，Boutz M M R．Sintering and Densification；New Techniques：Sinter Forging，Key Engineering Materials，1998，153：301～323
117 Mayo M J，Hague D C，Chen D J．Processing Nanocrystalline Ceramics for Applications in Superplasticity．Materials Science and Engineering，1993，A166：145～159
118 Liao S C，Pae K D，Mayo W E．The Effect of High Pressure on Phase Transformation of Nanocrystalline TiO_2 During Hot-pressing．Nanostructured materials，1995，5（3）：319～325
119 Liao S C，Pae K D，Mayo W E，Kean B H．Transformation-assisted Consolidation of Bulk nanocrystalline TiO_2 Nanostructured Materials．1999，11（4）：553～557
120 Mishra R S，Lesher C E，Mukherjee A K．High-pressure Sintering of Nanocrystalline γ-Al_2O_3．m．Ceram Soc，1996，79（11）：2989～2992
121 Liao S C，Chen Y J，Kear B H，Mayo W E．High Pressure/low Temperature Sintering of Nanocrystalline Alumina．Nanostructured Materials，1998，10（6）：1063～1079
122 王明智，臧建兵．ZrO_2（Y_2O_3）纳米粉在超高压下快速烧结．材料研究学报，1997，11（4）：441～443
123 袁望治，郭捷等．纳米 ZrO_2（4Y）的快速高压烧结研究．高压物理学报，2001，15（4）：259～264
124 Li Y L，Liang Y，Zhang F，et al．Sintering of Nanopowders of Amorphous Silicon Nitride Under Ultrahigh Pressure．J Mater Res，2000，15（4）：988～994
125 李蔚，高濂，郭景坤．放电等离子快速烧结纳米 3Y-TZP 材料．无机材料学报，1999，14（6）：985～988
126 高濂，宫本大树．放电等离子超快速烧结氧化物陶瓷．无机材料学报，1998，13（1）：18～22
127 Gao L，Li Q，Luan W L．Prepararation and Electric Properties of Dense Nanocrystalline Zinc Oxide Ceramics．J Am Ceram Soc，2002，85（4）：1016～1018
128 Freim J，Mckittrick J，Katz J，Sickafus K．Microwave Sintering of Nanocrystalline γ-Al_2O_3．Nanostructured Materials，1994，4（4）：371～385

129 Vijayan S. Harikrishna Varma Microwave Sintering of Nanosized Hydroxyapatite Powder Compacts. Materials Letters, 2002, 56: 827 ~ 831

130 高举贤，徐小鸿等. 纳米磁性粉末成形新工艺-爆炸烧结. 金属功能材料，1995. 4: 199 ~ 201

131 钟盛文，焦永斌，叶雪均等. 预热粉体爆炸烧结单相纳米氧化铝陶瓷的研究. 无机材料学报，2001，16 (3): 572 ~ 576

132 Gleiter H. Materials with Ultrafine Microstructures: Retrospectives and Perspectives. Nanostructured Materials, 1992, 1: 1 ~ 19

133 Gleiter H. Nanostructured Materials- Scientific Background and Technological Perspectives. Materiasl Science Forum, 1995, 189: 67 ~ 80

134 Lu K. Nanocrystalline Metals Crystallized From Amorphous Solids: Nanocrystallization, Structure, and Properties. Mater Sci Eng Rep, 1996, 16 (4): 161 ~ 221

135 张立德，牟季美. 纳米材料和纳米结构. 北京：科学出版社，2001

136 Wen S L, Yan D S. Grain Boundary in some Nano-Materials. Ceramics International, 1995, 21: 109 ~ 112

137 Vassen R, Stover D. Processing and Properties of Nanophase Ceramics. J Mater Proc Tech, 1999, 93: 77 ~ 84

138 王涛，张立德. 纳米氮化硅红外吸收谱的"蓝移"和"宽化"现象. 中国科学院研究生院学报，1993，10 (4): 355 ~ 359

139 Hreniak D, Strek W. Synthesis and Optical Properties of Nd^{3+}-doped $Y_3Al_5O_{12}$ Nanoceramics. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 341: 183 ~ 186

140 Zhang L D, MO C M. Luminese in Nanostructured Materials. NanaStructured Materials, 1995, 6: 831 ~ 834

141 Arbuzova T I, Gizhevskii B A, Naumov SV, et al. Temporal Changes in Magnetic Properties of High-density CuO Nanoceramics. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2003, 258: 342 ~ 344

142 Webster T J, Ergun C, Doremus R H, Siegel R H, Bizios R. Enhanced Functions of Osteoblasts on Nanophase Ceramics. Biomaterials, 2000, 21: 803 ~ 810

143 Bhaduri S, Bhaduri S B. Industrial Applications of Electrodeposited Nanocrystallines. Nanostruct Mater, 1997, 8 (6): 755 ~ 763

144 Winnubst A J A, Boutz M M, He Y J, et al. Plasticity of Nanocrystalline Zirconia Ceramics and Compostiess. Ceramics International, 1997, 23: 215 ~ 221

145 Tan Q, Zangril A. Sintering Behaviour of Nanophase $MoSi_2$ with and without a ZrO_2 Additive. J Mater Res, 1999, 14 (7): 2701 ~ 2703

146 Chen H, Zhou X, Ding C X. Investigation of the Thermomechanical Properties of a Plasma-sprayed Nanostructured Zirconia Coating. J Euro Ceram Soc, 2003, 23: 1449 ~ 1455

147 Vasylkiv O, Sakka Y, Skorokhod VV. Low-temperature Processing and Mechanical Properties of Zirconia and Zirconia-alumina Nanoceramics. J Am Ceram Soc, 2003, 86 (2): 299 ~ 304

148 Vassen R, Stover D. Processing and Properties of Nanophase Non-oxide Ceramics. Mater Sci Eng, 2001, A301: 59 ~ 68

149 Hahn H, Averback R S. High Temperature Mechanical Properties of Nanostructured Ceramics. Nanostruct Mater, 1992, 1 (1): 95 ~ 100

150 Vassen R, Stover D. Processing and Properties of Nanogrian Silicon Carbide. J Am Ceram Soc, 1999, 82 (10): 2585 ~ 2593

151 叶建东，陈楷. 陶瓷材料的超塑性. 无机材料学报，1998，13 (3): 257 ~ 268

152 Wakai F, Kondo N, Shinoda Y. Ceramics Superplasticity. Current Opinion in Solid State and Materials Science 4, 1999, 461 ~ 465

153 Dominguez-Rodriguez A, Gutierrez-Mora F, Jimenez-Melendo M, et al. Current Understanding of Superplastic Deformation of Y-TZP and its Application to Joining. Mater Sci Eng, 2001, A302: 154 ~ 161

154 Weertman J R, Farkas D, Hemker K, et al. Structure and Mechanical Behavior of Bulk Nanocrystalline Materials. MRS Bull, 1999, 44 ~ 50

155 Hahn H, Averback R S. Low-temperature Creep of Nanocrystalline Titanium (Ⅳ) oxide. J Am Ceram Soc, 1991, 74 (11): 2918 ~ 2921

156 Yan D S, Zheng Y S, Gao L, et al. Localized Superplastic Deformation of Nanocrystalline 3Y-TZP Ceramics under Cyclic Tensile Fatigue at Ambient Temperature. J Mater Sci, 1998, 33: 2719 ~ 2723

157 Lee J, Hwang J H, Mashek J J, et al. Impedance Spectroscopy of Grain Boundaries in nanophase ZnO. J Mater Res, 1995, 10 (9): 2295 ~ 2300

158 Jose J, Abdul Khadar M. Role of Grain Boundaries on the Electrical Conductivity of Nanophase Zinc Oxide. Mater Sci Eng, 2001, A304 ~ 306: 810 ~ 813

159 Jose J, Abdul Khadar M. Impedance Spectroscopic Analysis of AC Response of Nanophase ZnO and ZnO-Al_2O_3 Nanocomposites. NanoStructured Materials, 1999, 11 (8): 1091 ~ 1099

160 Hwang J H, Mclachlan D S, Mason T O. Brick Layer Model Analysis of Nanosclae-to- microscale Cerium Dioxide. Journal of Electroceramics, 1999, 3 (1): 7 ~ 16

161 Tschope A, Sommer E, Birringer R. Grain Size-dependent Electrical Conductivity of Polycrystalline Cerium Oxide I. Experiments. Solid State Ionics, 2001, 139: 255 ~ 265

162 阮圣平，王兢，张力等. 锐钛矿型 TiO_2 纳米晶阻抗谱的等效电路. 吉林大学学报（信息科学版），2003，21 (3): 209 ~ 211

163 阮圣平，刘永刚，马骏等. 纳米晶钛酸锶的复阻抗特性研究. 绝缘材料，2003，3: 6 ~ 7

164 刘金芳，吴希俊，许国良，王评初. 纳米 PbF_2 的制备、物相组成和离子导电性. 无机材料学报，2000，15 (3): 447 ~ 450

165 汪春昌，汪国忠. 锐钛矿相纳米 TiO_2 的直流伏安特性研究. 稀有金属材料与工程，1999，28 (4): 244 ~ 247

166 阮圣平，昔珠，吴凤清，王永为等. 纳米晶钛酸钡的介电性能. 物理化学学报，2003，19 (1): 17 ~ 20

167 阮圣平，董纬，于涛. 表面态对纳米晶 $BaTiO_3$ 介电性能的影响. 材料研究学报，2003，17 (6): 609 ~ 614

168 Zhang LD, Zhang HF, Wang GZ, et al. Dielectric Behavior of Nano-TiO_2 Bulks, Physica Status Solidi (A) Applied Research, 1996, 157 (2): 483 ~ 491

169 Zhang L D, Mo C M, Wagn T, Xie C Y. Strong Polarity and Bond Characterization of Nanostructured Silicon Nitride Solids. Materials Research Society Symposium Proceedings,

1993, 286: 107~112
170 刘金芳. 纳米 PbF_2 的介电性能. 材料科学与工程, 2002, 20 (3): 392~395
171 张兆春, 邹陆军, 崔得良. 纳米 GaP 材料的介电特性. 稀有金属, 2003, 27 (6): 688~691
172 Abdulkhadar M, Thomas B. Study of Dielectric Properties of Nanophase silver iodide. Bull Mater Sci, 1996, 19 (4): 631~637
173 肖志刚, 满一航, 叶锡生等. 纳米金红石相 TiO_2 块体的介电特性研究. 真空科学与技术, 2001, 21 (6): 489~491
174 叶锡生, 沙健, 陈斌等. 纳米 γ-Fe_2O_3 的介电特性. 科学通报, 1998, 43 (8): 828~830
175 Wang W X, Li D H, et al. Strong Piezoelectricity in Nanosized Nitride Prepared by Laser-induced Chemical Vapor Deposition. Appl Phys Lett, 1993, 62: 321~322
176 Ferkel H, Riehemann W. Bonding of Alumina Ceramics with Nanoscaled Alumina Powders. Nanostructured Materials, 1996, 7 (8): 835~845
177 Cina B, Eldror I. Bonding of Stabilised Zirconia (Y-TZP) by Means of Nano Y-TZP Particles. Materials Science and Engineering A, 2001, 301: 187~195
178 Mayo M J. High and Low Temperature Superplasticity in Nanocrystalline Materials. Nanostructured materials, 1997, 9: 716~726
179 石劲松, 李晓男, 张继红. 纳米材料及其在传感器中的应用. 新技术新工艺, 2001, 6: 35~36
180 江伟辉. 再入航天器防热材料的热幅射特性研究: 上海: [博士学位论文] 中国科学院上海硅酸盐研究所. 2000
181 澳丁柱主编. 复合材料大全. 北京: 化学工业出版社, 2000
182 闫联生. 高性能酚醛树脂研究进展. 玻璃钢/复合材料, 第6期, 2000
183 姜贵庆. 返回式卫星烧蚀热防护机理与数值模拟. 中国空间科技技术, 第6期, 1999
184 吴国庭. 载人飞船防热方案及材料的确定. 宇航材料工艺, 第4期, 1993
185 张长瑞, 郝元恺编著. 陶瓷基复合材料-原理、工艺、性能与设计师. 北京: 国防科技大学出版社, 2000
186 陈华辉, 邓海金等编著. 现代复合材料. 北京: 中国物资出版社, 1997
187 张大海等. 高温天线罩材料研究进展. 宇航材料工艺, 第6期, 2001
188 刘军等. 耐超高温材料研究. 宇航材料工艺, 第1期, 2005
189 闫联生等. 高温陶瓷透波材料研究进展. 宇航材料工艺, 第2期, 2004
190 杜善义主编. 复合材料及其结构的力学、设计、应用和评价. 第3册. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2000